

Министерство высшего образования СССР

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени А. М. ГОРЬКОГО

---

# УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ  
XXXIX



ТРУДЫ  
ФИЗИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОГО  
ФАКУЛЬТЕТА

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени А. М. ГОРЬКОГО

Министерство высшего образования СССР

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени А. М. ГОРЬКОГО

---

# УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ XXXIX

Министерство высшего образования СССР

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени А. М. ГОРЬКОГО

---

# ТРУДЫ

ФИЗИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

ТОМ 3

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени А. М. ГОРЬКОГО

Харьков

1952

ИЗДАТЕЛЬСТВО ХАРЬКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
имени А. М. ГОРЬКОГО

Харьков

1952

Печатать разрешается

Ректор Харьковского государственного университета им. А. М. Горького действительный член АН УССР, заслуженный деятель науки, профессор  
*И. Н. Буланник.*



**Редакционная коллегия:**

Действительный член АН УССР, заслуженный деятель науки, профессор *К. Д. Синельников* (председатель), действительный член АН УССР профессор *А. К. Вальтер* (зам. председателя), доцент *И. Н. Шкляревский* (секретарь), член-корреспондент АН УССР, профессор *И. М. Лифшиц*, профессор *А. Н. Ахиезер*, доцент *Л. С. Палатник.*

**ОТ РЕДАКЦИИ**

В одиннадцатом номере журнала «Большевик Украины» (ноябрь 1951 г.) помещена редакционная статья «Об ученых записках Харьковского государственного университета».

В этой статье «Ученые записки» подвергнуты резкой, но справедливой критике. Большинство указанных в статье недостатков «Ученых записок» присуще и выпускам, посвященным работам физико-математического факультета.

Редакционный Совет при физико-математическом факультете считает критику «Ученых записок», данную в статье журнала «Большевик Украины», правильной и своевременной и принимает меры к коренному улучшению «Ученых записок». Частично это уже отражено в данном, третьем выпуске.

В третий выпуск включены статьи 24 сотрудников физического отделения: таким образом, круг авторов значительно расширился. В помещенных статьях излагаются результаты исследований в области основных проблем, разрабатываемых физическими кафедрами.

Пять статей посвящены работам К. Д. Синельникова и его учеников в области исследования свойств тонких слоев металла, полученных путем испарения в вакууме, методике их получения и исследования некоторых практических применений этих слоев. Выдвинутая К. Д. Синельниковым еще в 1941 г. тематика в области изучения тонких слоев и покрытий несколько позже независимо от него была развита С. А. Векшинским в Москве.

Помимо значительного вклада в науку, работы в этом направлении дали многочисленные практические результаты (создание двухмерных систем с плавно изменяющейся концентрацией компонент для изучения превращений в твердой фазе, антирефлексные покрытия для увеличения светосилы оптических систем, улучшение качества зеркальных покрытий и т. д.).

Три статьи посвящены исследованиям сверхпроводимости и электропроводимости при низких температурах. В этой области работы советских ученых и, в частности, харьковской школы Б. Г. Лазарева, опередили достижения зарубежной науки. Публикуемые в третьем выпуске исследования представляют значительный научный интерес и являются новым шагом на пути к решению одной из сложнейших проблем физики — проблемы сверхпроводимости.

В двух статьях теоретического характера рассматриваются вопросы, имеющие важное практическое значение для техники микрорадиоволн.

Значительную часть выпуска составляют труды кафедры физики твердого тела. Часть этих трудов посвящена решению методических вопросов, в частности, вопросов, связанных с созданием новой техники рентгеноструктурного анализа. Большой научный интерес представляют исследования неравновесных состояний в тонких пленках металлов и

сплавов. Значительный практический интерес имеет работа по исследованию процесса спекания.

Тесно связаны с практикой также работы Л. С. Палатника и его сотрудников по вопросам старения стали и других стареющих сплавов.

Таким образом, по своему содержанию третий выпуск является актуальным. Редакционный Совет обратил внимание также на форму изложения публикуемых статей, добиваясь возможно более ясного и доступного изложения.

В третий выпуск включены материалы проведенного при ХГУ Всесоюзного совещания по острофокусным рентгеновским трубкам.

В подготовляемом к печати четвертом выпуске будут опубликованы материалы теоретической конференции на тему «Борьба материализма с идеализмом в современной физике», проведение которой намечено в конце 1952 года. Кроме того, в четвертом выпуске будет помещен ряд статей методологического, методического и критико-библиографического характера, над которыми работают профессора и преподаватели физико-математического факультета.

В целях коренного улучшения «Ученых записок» Совет считает необходимым:

привлечь к выступлениям на страницах «Ученых записок» всех преподавателей факультета и, в первую очередь, профессоров и доцентов;

систематически публиковать статьи методологического характера, посвященные изложению вопросов марксистской философии и естествознания и борьбе с идеализмом в физике, с лженаучными буржуазными теориями и извращениями;

освещать на страницах «Ученых записок» ход и итоги дискуссий на научных сессиях, ученых советах и кафедрах;

помещать статьи по важнейшим вопросам методики преподавания;

освещать работу органов студенческой научной общественности;

публиковать статьи о работе аспирантов, а также о ходе подготовки диссертационных работ преподавателями факультета;

помещать статьи по истории отечественной науки, о ее приоритете в открытиях и изобретениях;

освещать на страницах «Ученых записок» формы и итоги творческого содружества кафедр факультета с коллективами промышленных предприятий;

организовать в «Ученых записках» отдел критики и библиографии, в котором печатать критические статьи на новые книги (монографии, учебники и др.).

Редакционный Совет призывает весь профессорско-преподавательский коллектив физико-математического факультета принять участие в этой перестройке «Ученых записок», проводимой в свете указаний редакционной статьи органа Центрального Комитета КП(б)У — журнала «Большевик Украины».

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОРМЫ ДВОЙНИКОВОЙ ПРОСЛОЙКИ ПО ЗАДАНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ НАПРЯЖЕНИЙ НА ЕЕ ГРАНИЦЕ

И. М. Лисбиц

### § 1. Вывод основного уравнения

В работе автора [1] образование двойниковой прослойки в кристалле под влиянием внешней нагрузки описывается уравнениями нелинейной теории упругости (с нелинейной связью между напряжениями  $p_{ik}$  и деформациями  $u_{ik}$ ) и связывается с потерей устойчивости при значениях скалывающего напряжения  $p_{xy}$ , превышающих некоторую критическую величину  $\tau_{кр}$ . В указанной работе дан метод отыскания распределения напряжений в кристалле при наличии двойниковой прослойки в плоском случае (нагрузка лезвием). Особенно простой вид имеют формулы для случая весьма тонкой двойниковой прослойки в бесконечной плоскости. Этот случай и будет рассмотрен в дальнейшем.

В настоящей заметке дается решение обратной задачи об определении формы двойниковой прослойки по заданным значениям напряжений на ее границе.

Пусть ось  $y$  — след плоскости двойниковогоания, а  $x = \xi_1(y)$  и  $x = \xi_2(y)$  — уравнения соответственно левой и правой границ двойника длины  $2l$ . Ширина двойника дается выражением

$$2\delta(y) = \xi_2(y) - \xi_1(y), \quad (1)$$

а уравнение „оси“ двойника — выражением

$$\xi = \frac{\xi_1(y) + \xi_2(y)}{2}. \quad (2)$$

Пусть значение напряжения  $p_{xy}^{(0)}$  в точке  $x, y$  под влиянием внешней нагрузки в несдвоенном кристалле дается формулой

$$p_{xy}^{(0)} = p_{xy}^{(0)}(x, y). \quad (3)$$

Как показано в работе [1], поверхность двойниковой прослойки является поверхностью разрыва для тензоров  $u_{ik}$  и  $p_{ik}$ , причем значение  $p_{xy}$  на внешней границе тонкого двойника длины  $2l$  дается выражением

$$p_{xy} = p_{xy}^{(0)}(\xi_{1,2}, y) + 2\tau_0 \int_{-l}^l \frac{\delta'(\tau_1)}{\tau_1 - y} d\tau_1 \pm 2\tau_1 [2\xi'(y)\delta'(y) + \xi''(y)\delta(y)], \quad (4)$$

где  $\tau_0$  и  $\tau_1$  определяются упругими модулями кристалла и углом двойникования  $\alpha^*$ ; знаки плюс и минус берутся соответственно для правой и левой границ.

Условия устойчивости на внутренних и внешних границах двойника при малых наклонах границы двойника к плоскости двойникования дают

$$-\tau_{кр} < p_{xy} < \tau_{кр} \quad (5)$$

Учитывая условия (5), мы положим:

$$\begin{aligned} p_{xy} &= \tau_{кр} [f(y) \pm \delta g(y)], \\ p_{xy}^{(0)} &= \tau_{кр} [\varphi(y) \pm \delta \chi(y)]. \end{aligned} \quad (6)$$

Как и прежде, знаки + и - берутся для правой и левой границ двойника.

Вводя малый безразмерный параметр

$$\varepsilon = \frac{\tau_{кр}}{\tau_0} \ll 1, \quad (7)$$

мы запишем уравнение (4) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot (f \pm \delta \cdot g) - \varepsilon \cdot (\varphi \pm \delta \cdot \chi) &= 2 \int_{-1}^1 \frac{\delta'(y)}{\tau_1 - y} d\tau_1 \pm \\ &\pm 2k [\xi''(y) \delta(y) + 2\xi'(y) \delta'(y)]; + 8k = \frac{\tau_1}{\tau_0}. \end{aligned} \quad (8)$$

Не ограничивая общности, мы можем рассматривать в дальнейшем двойник длины  $2l=2$ , так как при увеличении размеров двойника и таком же увеличении приложенной силы распределение напряжений остается без изменения (в новом масштабе) (см. также [1] § 5). Ширина двойниковой прослойки  $\delta(y)$  есть в таких безразмерных координатах малая величина порядка  $\varepsilon$ .

Полагая

$$\delta(y) = \varepsilon u(y); \quad \xi(y) = \varepsilon v(y), \quad (9)$$

мы получим

$$f(y) - \varphi(y) = 2 \int_{-1}^1 \frac{u'(\tau_1)}{\tau_1 - y} d\tau_1 \pm \varepsilon [u(\chi - g) + 2k[v''u + 2u'v']], \quad (10)$$

\* Значение  $\tau_0$  для кристаллов, близких по упругим свойствам к кубическим (напр., кальцит), было вычислено аспирантом ХГУ Сятенко [2] и дается выражением

$$\tau_0 = \frac{\alpha \lambda_1}{\pi(\gamma_1 + \gamma_2)}; \quad \tau_1 = \alpha \lambda_1$$

$$i\gamma_{1,2} = \sqrt{\frac{-p \pm \sqrt{p^2 - 4}}{2}}; \quad p = 2 \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\mu} \right);$$

$$\lambda_1 = \lambda_{1111}; \quad \lambda_2 = \lambda_{1122}; \quad \mu = 2\lambda_{1212}$$

$\lambda_{iklm}$  — модули упругости в законе Гука.

$$p_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm}.$$

откуда

$$2 \int_{-1}^1 \frac{u'(\tau_1)}{\tau_1 - y} d\tau_1 = \omega(y); \quad \omega(y) = f(y) - \varphi(y), \quad (11)$$

$$u(\chi - g) + 2k[v''u + 2u'v] = 0. \quad (12)$$

Форма двойниковой прослойки, т. е. зависимость толщины двойника  $\delta = \varepsilon \cdot u$  и от координаты  $y$ , определяется из уравнения (11). Как видно из (10), это есть уравнение первого приближения по малому параметру  $\varepsilon$ . Уравнение следующего приближения (12) должно определять наклон и изгиб двойника.

Граничными условиями для функции  $u(y)$  будут требования

$$u(-1) = u(1) = 0, \quad (13)$$

выражающие собой тот факт, что на вершинах двойника его ширина равна нулю.

Функции  $\tau_{кр} f(y)$  и  $\tau_{кр} \varphi(y)$  представляют собой средние величины значений напряжений  $p_{xy}$  и  $p_{xy}^{(0)}$  по линии границ двойника (т. е. полусуммы этих значений) соответственно в сдвойникованном и несдвойникованном кристаллах. Таким образом,  $\omega(y) = f(y) - \varphi(y)$  имеет смысл изменения среднего значения напряжений  $p_{xy}$ , вызванного включением „двойникующих усилей“ при возникновении двойника.

Задание скальвающего напряжения на границах двойника ( $p_{xy}$ )<sub>1</sub> и ( $p_{xy}$ )<sub>2</sub>, а также напряжений  $p_{xy}^{(0)}$ , вызванных внешними силами в несдвойникованном кристалле, определяет согласно (6) и (11) функцию  $\omega(y)$  в правой части уравнения (11), которую мы, таким образом, можем считать известной.

Так, например, если внешние силы отсутствуют, то

$$p_{xy}^{(0)} = 0 \quad \text{и} \quad \omega(y) = \frac{p_{xy}^{(1)} + p_{xy}^{(2)}}{2\tau_{кр}}.$$

Итак, решение поставленной задачи сводится к отысканию функции  $u(y)$ , удовлетворяющей интегродифференциальному уравнению (11) и условиям (13) по заданному значению функции  $\omega(y)$ .

## § 2. Форма двойниковой прослойки

Легко убедиться, что решение уравнения (11) содержит две произвольные постоянные. В самом деле, однородное уравнение

$$\int_{-1}^1 \frac{q(\tau_1)}{\tau_1 - y} dy = 0 \quad (15)$$

имеет решение

$$q(y) = \frac{C}{\sqrt{1-y^2}}. \quad (16)$$

Вследствие этого решение неоднородного уравнения (11) содержит слагаемое  $q(u)$  с произвольной постоянной  $C$ .

Это решение будет [3]:

$$u'(y) = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 \sqrt{\frac{1-p^2}{1-y^2}} \frac{\omega(p) dp}{p-y} + \frac{C}{\sqrt{1-y^2}}. \quad (17)$$

При интегрировании этого последнего соотношения возникает еще одна постоянная, что дает возможность удовлетворить обоим граничным условиям (13).

Мы имеем, таким образом,

$$u(y) = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^y \int_{-1}^1 \sqrt{\frac{1-p^2}{1-y^2}} \frac{\omega(p)}{p-t} dp dt + C \left( \arcsin y + \frac{\pi}{2} \right), \quad (18)$$

где  $C$  определяется выражением

$$C = -\frac{2}{\pi^2} \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \sqrt{\frac{1-p^2}{1-t^2}} \frac{\omega(p)}{p-t} dp dt. \quad (19)$$

В частном случае симметричного относительно середины двойника распределения напряжений  $\omega(y)$  — четная функция и, следовательно,  $C=0$ .

Полученные выражения (18) и (19) полностью решают поставленную задачу. Из них следует, однако, важный вывод. Как было показано в [1], из условий устойчивости вытекает, что угол при вершине двойника должен быть нулевым. Это означает, что не только  $u(-1) = u(1) = 0$ , но и производные  $u'(y)$  должны обращаться в нуль на вершинах двойника:

$$u'(1) = u'(-1) = 0. \quad (20)$$

Так как этими условиями нельзя удовлетворять при произвольном виде функции  $\omega(y)$ , дающей среднее значение напряжений на обеих границах двойника, то отсюда следует, что значения последних не могут быть заданы произвольно даже при выполнении условия (5). В частности, полагая  $\omega(y) = \omega_0 = \text{const.}$ , мы получаем

$$u'(y) = \frac{-y}{\sqrt{1-y^2}}; \quad \partial(y) = \varepsilon u(y) = \varepsilon \sqrt{1-y^2};$$

$$\frac{\partial^2}{\varepsilon} + y^2 = 1.$$

Получившийся эллипс не удовлетворяет условиям устойчивости, так как  $u'(1) = \infty$ . Это означает, что постоянное значение напряжения  $p_{xy}$  на границах двойника при отсутствии внешних сил невозможно.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лифшиц И. М. ЖЭТФ, т. 18, в 12, 1948.  
 [2] Ситенко А. Г. Ученые записки ХГУ, XXXIX, 29, 1952.  
 [3] Смирнов, Курс высшей математики, т. IV, § 86.

#### ПОЛОСЫ ПРОПУСКАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ

Г. М. Карасева, Г. Я. Любарский

В. Владимирский [1] рассмотрел вопрос о распространении Е-волн в периодических волноводах. При этом он предполагал, что поверхность волновода представляет собой поверхность вращения. В настоящей статье дается некоторое обобщение результатов, полученных В. Владимирским. Используемый здесь метод имеет, как нам кажется, методические преимущества по сравнению с методом, примененным В. Владимирским.

Рассмотрим бесконечно длинный волновод произвольной периодической структуры с идеально проводящими стенками.

Пусть внутри волновода возбуждена электромагнитная волна

$$E = E(\vec{r}) e^{i\omega t}, \quad H = H(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (1)$$

(стрелки над векторами  $E$  и  $H$  для упрощения записи опускаются).

Это электромагнитное поле удовлетворяет уравнениям Максвелла

$$\text{rot } H = \frac{i\omega}{c} E, \quad (2)$$

$$\text{rot } E = -\frac{i\omega}{c} H$$

и граничному условию

$$[E, \vec{n}] = 0, \quad (3)$$

где  $\vec{n}$  — внешняя нормаль к поверхности волновода.

При фиксированной частоте  $\omega$  система уравнений (2) вместе с граничным условием (3) допускает счетное множество линейно независимых решений. Если  $E(\vec{r}), H(\vec{r})$  есть одно из таких решений, то вектор-функции  $E(\vec{r} + \vec{a}), H(\vec{r} + \vec{a})$  также представляют собой решение (2), (3).

Рассмотрим теперь те волны, для которых поле  $E(\vec{r} + \vec{a}), H(\vec{r} + \vec{a})$  отличается постоянным множителем от  $E(\vec{r}), H(\vec{r})$ :

$$E(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\mu} E(\vec{r}),$$

$$H(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\mu} H(\vec{r}). \quad (4)$$

Если постоянная  $\mu$  действительна, то в соответственных точках (т. е. точках, радиусы-векторы которых отличаются друг от друга на

целое кратное вектора периодичности  $\vec{a}$ ) амплитуды электромагнитного поля одинаковы по модулю. Величина  $\mu$  в этом случае характеризует сдвиг фаз в соответственных точках и называется постоянной распространения. Если же число  $\mu$  недействительно и лежит, скажем, в верхней полуплоскости, амплитуды поля в соответственных точках быстро убывают в направлении вектора  $\vec{a}$ . Если  $\mu$  лежит в нижней полуплоскости, поле убывает при перемещении в противоположном направлении. В первом случае мы имеем дело с распространяющейся волной. В остальных двух случаях волна быстро затухает и поэтому практически не проходит через сколько-нибудь длинный участок рассматриваемого волновода.

Для волновода данной формы число  $\mu$  зависит только от частоты  $\omega$ :  $\mu = \mu(\omega)$ . Ясно, что вдоль волновода могут распространяться волны только тех частот, для которых функция  $\mu(\omega)$  принимает действительные значения. Совокупность этих частот называется спектром пропускания данного волновода.

Спектр пропускания можно разбить на отдельные полосы следующим образом: рассмотрим все частоты  $\omega$ , соответствующие данному  $\mu$ , и перенумеруем их в порядке возрастания

$$\omega_1(\mu) < \omega_2(\mu) < \dots$$

Пусть теперь  $\mu$  пробегает все значения от 0 до  $2\pi$ . Совокупность значений, принимаемых при этом частотой  $\omega_1(\mu)$ , образует первую полосу пропускания,  $\omega_2(\mu)$  — вторую и т. д. (эти полосы могут перекрываться).

Для исследования спектра пропускания мы воспользуемся известным приемом замены краевой задачи вариационной. Для этого, однако, необходимо предварительно перейти от бесконечной области, в которой определены  $E(\vec{r})$  и  $H(\vec{r})$ , к конечной. Условия (4) позволяют это сделать следующим образом: выделим какой-либо период волновода с помощью произвольной поверхности  $S_1$  и поверхности  $S_2$ , получаемой путем параллельного переноса поверхности  $S_1$  на вектор периодичности  $\vec{a}$ .

Объем, ограниченный поверхностями  $S_1$  и  $S_2$  и боковой поверхностью  $S$ , обозначим буквой  $V$ .

Из уравнений (4) следует, что на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$  электромагнитное поле удовлетворяет граничным условиям

$$\begin{aligned} E(\vec{r} + \vec{a}) &= e^{i\mu} E(\vec{r}), \\ H(\vec{r} + \vec{a}) &= e^{i\mu} H(\vec{r}), \end{aligned} \quad (r \in S_1, \vec{r} + \vec{a} \in S_2) \quad (5)$$

Эти условия вместе с граничным условием на боковой поверхности

$$[E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S) \quad (3)$$

и дифференциальными уравнениями (2) вполне определяют электромагнитную волну во всем волноводе\*.

\* Действительно, распространив с помощью (4) полученное решение на все пространство, ограниченное волноводом, мы получим поле, удовлетворяющее уравнениям Максвелла, граничным условиям на боковой поверхности и, в силу (5), непрерывное на поверхностях  $S_1$ ,  $S_2$  и им конгруентных.

Заменим систему уравнений (2) уравнением

$$\text{rot rot } E = \frac{\omega^2}{c^2} E, \quad (6)$$

исключив из (2) величину магнитного поля  $H$ , и перепишем граничные условия (5)\* в виде

$$\begin{aligned} E(\vec{r} + \vec{a}) &= e^{i\mu} E(\vec{r}), \\ \text{rot } E(\vec{r} + \vec{a}) &= e^{i\mu} \text{rot } E(\vec{r}), \end{aligned} \quad (\vec{r} \in S_1, \vec{r} + \vec{a} \in S_2) \quad (5')$$

Заметим теперь, что оператор  $\text{rot rot } E$ , определенный на вектор-функциях  $E$ , удовлетворяющих граничным условиям (3) и (5'), является эрмитовым в том и только том случае, когда число  $\mu$  является действительным. Это непосредственно вытекает из тождества

$$\begin{aligned} \iiint_V \{ (\text{rot rot } E_1, \bar{E}_2) - (E_1, \text{rot rot } \bar{E}_2) \} dv = \\ = \iint_{S_1 + S_2 + S} ([\text{rot } E_1, \bar{E}_2] - [\text{rot } \bar{E}_2, E_1], \vec{ds}), ** \end{aligned}$$

если применить его к вектор-функциям  $E_1$  и  $E_2$ , удовлетворяющим условиям (3) и (5'). В силу этих условий поверхностный интеграл в правой части последнего равенства сводится к интегралу

$$(1 - e^{i(\mu - \bar{\mu})}) \iint_{S_1} [\text{rot } E_1, \bar{E}_2] - [\text{rot } \bar{E}_2, E_1], \vec{ds}$$

Полученное выражение равно тождественно нулю, если  $\mu$  есть действительное число. Таким образом, условие эрмитовости оператора  $\text{rot rot } E$

$$\iiint_V (\text{rot rot } E_1, \bar{E}_2) dv = \iiint_V (E_1, \text{rot rot } \bar{E}_2) dv$$

выполняется только для действительных значений  $\mu$ . В дальнейшем мы будем рассматривать только действительные  $\mu$ .

Условие (5') можно несколько ослабить, если учесть уравнение (6). В силу этого уравнения соотношения

$$(E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} E(\vec{r}), \vec{n}) = 0$$

$$(\text{rot } E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} \text{rot } E(\vec{r}), \vec{n}) = 0$$

являются следствием условий

$$[E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} E(\vec{r}), \vec{n}] = 0, \quad (7a)$$

$$(\vec{r} \in S_1, \vec{r} + \vec{a} \in S_2)$$

$$[\text{rot } E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} \text{rot } E(\vec{r}), \vec{n}] = 0, \quad (7b)$$

\* Следует иметь в виду, что этим мы исключаем магнитоэлектрические поля.  
\*\*  $\bar{E}$  означает вектор, комплексно сопряженный вектору  $E$ .

где  $\vec{n}$  — нормаль к поверхности  $S_1$  в точке  $\vec{r}$ . Поэтому условия (5') можно заменить условиями (7).

При таком ослаблении граничных условий эрмитов оператор  $\text{rot rot } E$  становится самосопряженным, в чем нетрудно убедиться простой проверкой.

Благодаря самосопряженности рассматриваемого оператора наименьшая частота  $\omega_1$ , соответствующая данному действительному значению постоянной распространения  $\mu$ , определяется из соотношения

$$\frac{\omega_1^2}{c^2} = \min_E \frac{\int \int \int (\text{rot rot } E, \bar{E}) dv}{\int \int \int (E, \bar{E}) dv}, \quad (8)$$

где  $E$  пробегает совокупность всех вектор-функций, удовлетворяющих граничным условиям (3) и (7).

Мы пришли, таким образом, к вариационной задаче.

Используя граничные условия, можно сформулировать эту задачу в более симметричном виде. Прежде всего мы можем написать

$$\int \int \int_{\tau} (\text{rot rot } E, \bar{E}) dv = \int \int \int_v [\text{rot } E, \text{rot } \bar{E}] dv + \int \int_{s_1 + s_2 + s} ([\text{rot } E, \bar{E}], \vec{ds}).$$

Поверхностный интеграл в правой части последнего тождества равен нулю в силу граничных условий (3) и (7). Поэтому (8) можно переписать в виде

$$\frac{\omega_1^2}{c^2} = \min \frac{\int \int \int (\text{rot } E, \text{rot } \bar{E}) dv}{\int \int \int (E, \bar{E}) dv}. \quad (9)$$

Покажем теперь, что если отбросить граничное условие (7б), то значение минимума (9) не изменится. Для этого, не уточняя пока граничных условий, вычислим вариацию выражения

$$\delta \left\{ \int \int \int_v (\text{rot } E, \text{rot } \bar{E}) dv - \lambda \int \int \int_v (E, \bar{E}) dv \right\} = 2Re \left\{ \int \int \int_v (\text{rot rot } E - \lambda E, \delta \bar{E}) dv + \int \int_{s_1 + s_2 + s} ([\text{rot } E, \delta \bar{E}], \vec{ds}) \right\},$$

которая должна обращаться в нуль, если вектор-функция  $E$  реализует минимум отношения (9). Поэтому искомая вектор-функция удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\text{rot rot } E = \lambda E \quad (10)$$

и обращает в нуль поверхностный интеграл

$$\int \int \int_{s_1 + s_2 + s} ([\text{rot } E, \delta \bar{E}], \vec{ds}) = 0. \quad (11)$$

Рассмотрим теперь три случая, соответствующие различным граничным условиям, наложенным на функцию  $E$ .

1. Найдем минимум отношения (9), не налагая на  $E$  никаких граничных условий на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$ .

На поверхности же  $S$  положим, что вектор-функция  $E$  направлена по нормали в каждой точке поверхности:

$$[E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S). \quad (12)$$

В этом случае вектор-функция  $\delta E$ , представляющая собой разность двух допустимых вектор-функций, может принимать совершенно произвольные значения на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$ . На поверхности  $S$  она должна быть направлена по нормали к поверхности. Поэтому интеграл  $\int \int_s ([\text{rot } E, \delta \bar{E}], \vec{ds})$  равен нулю, и условие (11) принимает вид

$$\int \int_{s_1 + s_2} ([\text{rot } E, \delta \bar{E}], \vec{ds}) = 0. \quad (11')$$

В силу произвольности  $\delta E$  на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$  последнее условие означает, что  $\text{rot } E$  направлен по нормали в каждой точке поверхностей  $S_1$  и  $S_2$

$$[\text{rot } E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S_1, S_2). \quad (13)$$

Итак, решение вариационной задачи (9) при граничном условии (12) приводит к вектор-функции  $E(\vec{r})$ , удовлетворяющей уравнению (10) и граничным условиям (12), (13). Мы получили, таким образом, электромагнитное поле для случая, когда поверхность  $S$  обладает идеальной проводимостью, а перегородки  $S_1$  и  $S_2$  сделаны из идеально магнитного материала.

Частоту этого поля мы обозначим через  $\omega_1^H$ .

2. Наложим теперь на  $E$  более сильные ограничения, потребовав, чтобы

$$[E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (r \in S, S_1, S_2). \quad (14)$$

В этом случае  $\delta E$  направлена по нормали в каждой точке всех трех поверхностей  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S$ . Интеграл (11) обращается в нуль тождественно, не приводя к дополнительным граничным условиям. Мы пришли теперь к электромагнитному полю, соответствующему идеальной проводимости боковой поверхности  $S$  и перегородок  $S_1$  и  $S_2$ .

Частоту этого поля обозначим  $\omega_1^E$ . Так как граничные условия (14) являются более жесткими, чем условия (13), то частота  $\omega_1^E$  не может быть меньше, чем  $\omega_1^H$ .

3. Рассмотрим, наконец, случай, когда значения  $E$  на поверхностях  $S_1$  и  $S_2$  связаны соотношением

$$[E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S_1, \vec{r} + \vec{a} \in S_2), \quad (15)$$

а на поверхности  $S$  вектор-функция  $E$ , как и в первых двух случаях, направлена по нормали к поверхности

$$[E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S). \quad (12)$$

При этом вектор-функция  $\delta E$  удовлетворяет следующим двум условиям:

$$[\delta E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S),$$

$$[\delta E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} \delta E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S_1, \vec{r} + \vec{a} \in S_2).$$



В силу первого из этих условий поверхностный интеграл (11) переходит в (11'). В силу второго этот последний интеграл может быть переписан в виде

$$\int_{S_1} ([\text{rot } E(\vec{r}), \delta \vec{E}(\vec{r})], d\vec{s}) - \int_{S_1} ([\text{rot } E(\vec{r} + \vec{a}), e^{-i\mu} \delta E(\vec{r})], d\vec{s}) = 0$$

или

$$\int_{S_1} ([\text{rot } E(\vec{r}) - e^{-i\mu} \text{rot } E(\vec{r} + \vec{a}), \delta \vec{E}(\vec{r})], d\vec{s}) = 0.$$

Отсюда разность  $\text{rot } E(\vec{r}) - e^{-i\mu} \text{rot } E(\vec{r} + \vec{a})$  направлена по нормали к поверхности  $S_1$  в каждой точке этой поверхности, т. е.

$$[\text{rot } E(\vec{r} + \vec{a}) - e^{i\mu} \text{rot } E(\vec{r}), \vec{n}] = 0 \quad (\vec{r} \in S_1, \vec{r} + \vec{a} \in S_2). \quad (16)$$

Мы получили электромагнитное поле волны с постоянной распространения  $\mu$ , так как граничные условия (12), (15) и (16) совпадают с условиями (3) и (7).

Покажем теперь, что частота  $\omega_1$  этой волны не больше, чем  $\omega_1^E$ , и не меньше, чем  $\omega_1^H$ :

$$\omega_1^H < \omega_1 < \omega_1^E. \quad (17)$$

Действительно, все три частоты определяются минимумом одного и того же выражения (9). Различие заключается в том, что класс допустимых вектор-функций определяется в каждом из рассмотренных случаев различными граничными условиями.

Граничные условия (12), (15), соответствующие третьему случаю, являются более жесткими, чем условия (12) первого случая и менее жесткими, чем условия (14) второго случая. Поэтому класс допустимых функций в третьем случае содержит в себе класс допустимых функций второго случая и содержится, в свою очередь, в классе допустимых функций первого случая. Это и доказывает неравенство (17).

Таким образом, мы пришли к выводу, что первая полоса пропускания лежит внутри интервала частот, ограниченного частотами  $\omega_1^H$  и  $\omega_1^E$ .

Полученный результат непосредственно распространяется на все последующие полосы пропускания. При этом оказывается, что полоса пропускания с номером  $k$  лежит между частотами  $\omega_k^H$  и  $\omega_k^E$ , причем  $\omega_k^H$  есть  $k$ -ая частота одного периода волновода, изолированного с помощью идеально-магнитных перегородок, а  $\omega_k^E$  —  $k$ -ая частота того же периода, если он изолирован с помощью идеально проводящих перегородок.

Для доказательства достаточно применить минимаксимальный принцип Куранта и дословно повторить приведенные выше рассуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Владимирский. ДАН, т. LI, 219, 1946.

## ОБ ЭНЕРГИИ, СВЯЗАННОЙ С НАЛИЧИЕМ УПРУГОГО ДВОЙНИКА В КРИСТАЛЛЕ

А. Г. Ситенко

На основе макроскопической теории двойникового кристаллов, разработанной И. М. Лифшицом [1], мною в данной статье вычисляется распределение напряжений в кристалле с тонкой двойниковой прослойкой во втором приближении, а также энергия, связанная с наличием упругого двойника в кристалле.

### § 1. Введение

Будем рассматривать в неограниченной среде тонкий упругий двойник длины  $2a$ , возникающий при приложении сосредоточенной нагрузки. Пусть  $x = \xi_1(y)$  и  $x = \xi_2(y)$  — соответственно уравнения его правой и левой границ. Тогда толщина двойника

$$\delta(y) = \xi_1(y) - \xi_2(y), \quad (1)$$

а уравнение оси двойника

$$\xi(y) = \frac{1}{2} [\xi_1(y) + \xi_2(y)]. \quad (2)$$

Область двойника II отделена от остального кристалла I резкой границей разрывов тензора деформаций

$$u_{xy}^I < \eta_1, \quad u_{xy}^{II} > \eta_2.$$

В области вне двойника (I) тензор напряжений будет

$$\sigma_{ik}^I = \lambda_{iklm} u_{lm}^I.$$

В области двойника (II) наличие равновесного двойникового положения при  $u_{xy} = 2x$  приводит к соотношению

$$\sigma_{ik}^{II} = \lambda_{iklm} \varepsilon_{lm},$$

где

$$\varepsilon_{lm} = u_{lm}^{II} - u_{lm}^0.$$

Очевидно, что  $u_{xy}^0 = 2x$ , а остальные компоненты  $u_{lm}^0$  равны нулю. Зависимость между  $\sigma_{ik}$  и  $u_{ik}$  для областей I и II можно записать в следующем виде:

$$\sigma_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm} - \psi \lambda_{iklm} u_{lm}^0, \quad (3)$$

где для I области  $\psi = 0$ , а для II области соответственно  $\psi = 1$ . Граничные условия для тензора напряжений

$$\sigma_{ik}^I n_k = \sigma_{ik}^{II} n_k. \quad (4)$$

Обозначим

$$\lambda_{iklm} u_{lm} = p_{ik}, \quad (5)$$

тогда из уравнений равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = F_i$$

получим уравнения для  $p_{ik}$

$$\frac{\partial p_{ik}}{\partial x_k} = F_i + f_i, \quad (6)$$

где

$$f_i = p_{ik}^0 \frac{\partial \psi}{\partial x_k} = f_i^0 |\nabla \psi|, \quad f_i^0 = p_{ik}^0 n_k.$$

В дальнейшем в целях упрощения будем полагать

$$\lambda_{1111} = \lambda_{2222} = \lambda_1, \quad \lambda_{1122} = \lambda_2, \\ 2\lambda_{1212} = \mu, \quad \lambda_{1211} = \lambda_{2211} = 0,$$

что соответствует кубической решетке. Тогда

$$f_1^0 = f_0 n_2, \quad f_2^0 = f_0 n_1, \quad f_0 = 2\mu a,$$

причем  $f_i$  — сосредоточенные силы, возникающие на границе областей I—II и заменяющие граничные условия для  $\sigma_{ik}$ . Очевидно, что единственным условием, накладываемым на решение уравнения (6), является непрерывность вектора смещения  $u_i$  на границе областей I—II.

$p_{ik}$  на границе I—II будет испытывать скачок

$$p_{ik}^{II} - p_{ik}^I = \Delta p_{ik}, \quad (7) \\ \sigma_{ik}^{II} - \sigma_{ik}^I = \Delta p_{ik} - p_{ik}^0.$$

## § 2. Распределение напряжений в неограниченном кристалле при наличии двойника

Напряжения  $p_{ik}$  в неограниченной среде под влиянием сосредоточенной силы и при наличии упругого двойника представляются в виде суммы напряжений, возникших от приложенной внешней силы, и напряжений от дополнительных „двойнивающих“ поверхностных сил  $f_i$

$$p_{ik} = p_{ik}(F) + p_{ik}(f). \quad (8)$$

Для определения напряжений вследствие сосредоточенной нагрузки в случае плоской деформации кристалла можно рассматривать неограниченную плоскость с сосредоточенной силой  $F_i$  как предельный

случай двухсвязной области, т. е. бесконечной плоскости с весьма малым отверстием, к контуру которого приложены усилия, имеющие конечную равнодействующую  $F_i$ . Тогда напряжения можно выразить через одну функцию напряжений  $\varphi$  посредством формул

$$p_{xx} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, \quad p_{yy} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \quad p_{xy} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y},$$

причем для тела кубической симметрии  $\varphi$  должна удовлетворять уравнению [2]

$$\frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} + p \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \varphi}{\partial y^4} = 0. \quad (9)$$

Коэффициент  $p$  зависит только от модулей упругости

$$p = 2 \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\mu} \right). \quad (10)$$

Общий интеграл уравнения (9) будет

$$\varphi = \Phi_1(z_1) + \bar{\Phi}_1(\bar{z}_1) + \Phi_2(z_2) + \bar{\Phi}_2(\bar{z}_2), \quad (11)$$

где

$$z_1 = x + i\gamma_1 y, \quad z_2 = x + i\gamma_2 y, \quad (12)$$

а

$$i\gamma_1 = \sqrt{\frac{-p + \sqrt{p^2 - 4}}{2}}, \quad i\gamma_2 = \sqrt{\frac{-p - \sqrt{p^2 - 4}}{2}} \quad (13)$$

— корни характеристического уравнения (9). Поскольку при двойниковании эффективный модуль сдвига очень мал, т. е.  $p$  достаточно велико, корни характеристического уравнения будут чисто мнимыми.

Из условия непрерывности и однозначности напряжений и смещений следует, что производные функций  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  обладают в точке  $(\xi, \eta)$  приложения сосредоточенной силы  $F_i$  логарифмической особенностью. Окончательно получим для напряжений следующие выражения:

$$p_{xx} = -2Re \left\{ \gamma_1^2 \frac{AF_1 + iBF_2}{z_1 - \zeta_1} + \gamma_2^2 \frac{CF_1 + iDF_2}{z_2 - \zeta_2} \right\}, \\ p_{yy} = 2Re \left\{ \frac{AF_1 + iBF_2}{z_1 - \zeta_1} + \frac{CF_1 + iDF_2}{z_2 - \zeta_2} \right\}, \quad (14) \\ p_{xy} = -2Re \left\{ i\gamma_1 \frac{AF_1 + iBF_2}{z_1 - \zeta_1} + i\gamma_2 \frac{CF_1 + iDF_2}{z_2 - \zeta_2} \right\},$$

где коэффициенты зависят только от модулей упругости

$$A = \frac{1}{4\pi(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \gamma_2 - \gamma_1 \right), \quad C = -\frac{1}{4\pi(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \gamma_1 - \gamma_2 \right), \quad (15) \\ B = \frac{1}{4\pi(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} - \gamma_2^2 \right), \quad D = -\frac{1}{4\pi(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} - \gamma_1^2 \right).$$

Нахождение напряжений от „двойнивающих“ поверхностных сил  $f_i$  ( $f_1 = f_0 n_1, f_2 = f_0 n_1$ ) посредством интегрирования (8) вдоль границы двойника  $S_1$

$$P_{ik}(f) = \int_{s_1} P_{ik}(r - \xi) ds$$

сводится к вычислению интегралов вида

$$\int_{s_1} \frac{Af_1 + iBf_2}{z_1 - \zeta_1} ds = f_0 \int_{s_1} \frac{Ad\zeta - iBd\eta}{z_1 - \zeta_1}.$$

Учитывая для точки  $(x, y)$  вне двойниковой области очевидное равенство

$$\int_s \frac{d\zeta_1}{z_1 - \zeta_1} = 0,$$

получим

$$\int_{s_1} \frac{Ad\zeta - iBd\eta}{z_1 - \zeta_1} = \frac{i}{\gamma_1} \left( A + \frac{B}{\gamma_1} \right) \int_{s_1} \frac{d\zeta}{\eta - y - \frac{i}{\gamma_1}(\xi - x)}. \quad (16)$$

Особенно интересным является нахождение напряжений на границе двойника. Рассмотрим напряжения на правой внешней границе двойника

$$x = \xi_1(y) + \varepsilon,$$

где  $\varepsilon$  стремится к нулю. Тогда

$$\begin{aligned} \int_{s_1} \frac{d\zeta}{\eta - y - \frac{i}{\gamma_1}(\xi - x)} &= \int_{-a}^a \frac{\xi'_2(\eta) d\eta}{\eta - y - \frac{i}{\gamma_1}[\xi_2(\eta) - \xi_1(y) - \varepsilon]} - \\ &- \int_{-a}^a \frac{\xi'_1(\eta) d\eta}{\eta - y - \frac{i}{\gamma_1}[\xi_1(\eta) - \xi_1(y) - \varepsilon]}. \end{aligned} \quad (17)$$

После некоторых преобразований, заменяя  $\xi_1(y)$  и  $\xi_2(y)$  через  $\delta(y)$  и  $\xi(y)$ , получим следующее выражение с точностью до членов порядка  $\delta^3$ :

$$\begin{aligned} \int_{s_1} \frac{d\zeta}{\eta - y - \frac{i}{\gamma_1}(\xi - x)} &= -V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta) d\eta}{\eta - y} + i\pi\delta'(y) - \frac{2\pi}{\gamma_1} \delta'(y) \xi'(y) - \\ &- \frac{\pi}{\gamma_1} \delta(y) \left[ \xi''(y) - \frac{1}{2} \delta''(y) \right] - \frac{i}{\gamma_1} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\delta(\eta) - \delta(y)}{\eta - y} d\eta - \\ &- \frac{i}{\gamma_1} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\xi(\eta) - \xi(y)}{\eta - y} d\eta - \frac{i}{\gamma_1} \delta(y) \frac{\partial}{\partial y} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta) - \frac{1}{2} \delta'(\eta)}{\eta - y} d\eta. \end{aligned} \quad (18)$$

На левой внешней границе двойника соответственно получим:

$$\begin{aligned} \int_{s_1} \frac{d\zeta}{\eta - y - \frac{i}{\gamma_1}(\xi - x)} &= -V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta) d\eta}{\eta - y} - i\pi\delta'(y) + \frac{2\pi}{\gamma_1} \delta'(y) \xi'(y) + \\ &+ \frac{\pi}{\gamma_1} \delta(y) \left[ \xi''(y) + \frac{1}{2} \delta''(y) \right] - \frac{i}{\gamma_1} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\delta(\eta) - \delta(y)}{\eta - y} d\eta - \\ &- \frac{i}{\gamma_1} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\xi(\eta) - \xi(y)}{\eta - y} d\eta - \frac{i}{\gamma_1} \delta(y) \frac{\partial}{\partial y} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta) + \frac{1}{2} \delta'(\eta)}{\eta - y} d\eta \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, на внешней поверхности двойника получим следующие значения для напряжений (верхний знак относится к правой границе, а нижний к левой границе двойника):

$$P_{xy} = k \cdot V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta) d\eta}{\eta - y} - k' \delta(y) \delta''(y) \pm 2k' \delta(y) \xi''(y) \pm 4k' \delta'(y) \xi'(y),$$

$$P_{xx} = k \left\{ V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\delta(\eta) - \delta(y)}{\eta - y} d\eta + V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\xi(\eta) - \xi(y)}{\eta - y} d\eta + \right.$$

$$\left. + \delta(y) \frac{\partial}{\partial y} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta) \mp \frac{1}{2} \delta'(\eta)}{\eta - y} d\eta \right\},$$

$$P_{yy} = \pm 2k' \delta'(y) - 2k'' \left\{ V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\delta(\eta) - \delta(y)}{\eta - y} d\eta + \right.$$

$$\left. + V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta)}{\eta - y} \cdot \frac{\xi(\eta) - \xi(y)}{\eta - y} d\eta + \delta(y) \frac{\partial}{\partial y} V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\xi'(\eta) \mp \frac{1}{2} \delta'(\eta)}{\eta - y} d\eta \right\}, \quad (20)$$

где коэффициенты зависят только от модулей упругости и угла двойникования  $\alpha$

$$k = \frac{2\lambda_1}{\pi(\gamma_1 + \gamma_2)}, \quad k' = \alpha\lambda_1, \quad k'' = \frac{2\lambda_1}{\pi(\gamma_2 + \gamma_1)} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\mu} + 1 \right). \quad (21)$$

## § 3. Энергия двойникования

Вычислим упругую энергию кристалла при наличии двойника и внешних нагрузок. Напряжения и деформации можно представить в виде суммы напряжений и деформаций, возникших от „двойникующих“ сил  $f_i$  и от приложенных внешних нагрузок

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} &= \sigma_{ik}(f) + \sigma_{ik}(F), \\ u_{ik} &= u_{ik}(f) + u_{ik}(F).\end{aligned}\quad (22)$$

При вычислении упругой энергии в теле двойника деформации должны отсчитываться от нового положения равновесия.

Таким образом,

$$E = \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik} u_{ik} dv + \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik} \varepsilon_{ik} dv, \quad (23)$$

где I означает область интегрирования вне двойника, II — область двойника. Подставляя (22) в выражение для  $E$ , получим

$$\begin{aligned}E &= \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(f) u_{ik}(f) dv + \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(F) u_{ik}(F) dv + \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(f) u_{ik}(F) dv + \\ &+ \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(F) u_{ik}(f) dv + \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(f) \varepsilon_{ik}(f) dv + \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(F) u_{ik}(F) dv + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(f) u_{ik}(F) dv + \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(F) \varepsilon_{ik}(f) dv.\end{aligned}\quad (24)$$

Легко видеть, что третий член выражения для энергии равен четвертому, а седьмой равен восьмому. Поэтому интерференционная энергия, учитывающая взаимодействие двойникующих сил и внешних нагрузок, будет

$$E' = \int_I \sigma_{ik}(f) u_{ik}(F) dv + \int_{II} \sigma_{ik}(f) u_{ik}(F) dv. \quad (25)$$

Легко показать, что интерференционная энергия равна нулю. Действительно, подставляя в (25)

$$u_{ik}(F) = \frac{\partial u_i(F)}{\partial x_k},$$

интегрируя по частям и замечая, что

$$\frac{\partial \sigma_{ik}(f)}{\partial x_k} = 0,$$

получим выражение

$$E' = \int_s u_i(F) [\sigma_{ik}^I(f) - \sigma_{ik}^{II}(f)] n_k ds,$$

которое, вследствие граничных условий (4), равно нулю.

Таким образом, упругая энергия кристалла при наличии двойника и внешних нагрузок сводится к энергии, зависящей только от двойникующих сил, и энергии, зависящей только от внешних нагрузок.

$$\begin{aligned}E &= \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(f) u_{ik}(f) dv + \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(F) u_{ik}(F) dv + \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(f) \varepsilon_{ik}(f) dv + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(F) u_{ik}(F) dv.\end{aligned}\quad (26)$$

В дальнейшем будем рассматривать только энергию, связанную с наличием двойника в кристалле,

$$E = \frac{1}{2} \int_I \sigma_{ik}(f) u_{ik}(f) dv + \frac{1}{2} \int_{II} \sigma_{ik}(f) \varepsilon_{ik}(f) dv. \quad (27)$$

Заметив, что

$$u_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k}, \quad \varepsilon_{ik} = \frac{\partial v_i}{\partial x_k},$$

где  $v_i = u_i - \eta_i$ ,  $\eta_i = u_{ik}^0 x_k$ , получим

$$E = \frac{1}{2} \int_s (u_i \sigma_{ik}^I - v_i \sigma_{ik}^{II}) n_k ds. \quad (28)$$

Используя граничные условия (4), будем иметь

$$E = \frac{1}{2} \int_s \eta_i \sigma_{ik}^I n_k ds. \quad (29)$$

Воспользовавшись (20), получим следующее значение для энергии двойникования с точностью до членов порядка  $\delta^3$ :

$$E = -2k\alpha \int_{-a}^a \delta(y) dy \cdot V \cdot p \cdot \int_{-a}^a \frac{\delta'(\eta) d\eta}{\eta - y}. \quad (30)$$

Для простейшего конкретного примера двойника, обладающего нулевым углом при вершине [1], толщина которого определяется уравнением

$$\delta(\eta) = \varepsilon (a^2 - \eta^2)^{\frac{3}{2}}, \quad (31)$$

энергия двойникования будет равна

$$E = \frac{3}{4} \pi^2 k \alpha \varepsilon^2 a^6. \quad (32)$$

Условием термодинамической устойчивости двойника является минимум свободной энергии. Поэтому определение формы термодинамически устойчивого двойника сводится к решению следующей варна-

ционной задачи: необходимо найти минимум  $E$  при дополнительных условиях, имеющих вид неравенства

$$u_{xy}^I < \eta_1, \quad u_{xy}^{II} > \eta_2.$$

В заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту АН УССР, профессору И. М. Лифшицу за ценные советы и указания.

25 мая 1949 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лифшиц И. М. ЖЭТФ, т. 18, 1134, 1948.  
[2] Лехницкий С. Журн. прикл. матем. и механ., т. 1, 77, 1937.

### ЗАДАЧИ О ЦИЛИНДРЕ И СФЕРЕ В НОВОЙ ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

М. И. Каганов

#### 1. Уравнения. Граничные условия

Полученные в недавно опубликованной работе В. Л. Гинзбурга и Л. Д. Ландау [1] феноменологические уравнения для распределения электронной плотности  $n_s \equiv |\psi|^2$  и магнитного поля, применены авторами для решения нескольких конкретных задач: рассмотрены сверхпроводящее полупространство и пластина в продольном магнитном поле.

Для применения результатов новой теории сверхпроводимости к изучению свойств биметаллических соединений и сверхпроводящих включений представляется необходимым рассмотреть свойства сверхпроводников различной формы. Настоящая статья ограничивается рассмотрением двух конкретных случаев:

- 1) сверхпроводящий круговой цилиндр в магнитном поле, параллельном оси цилиндра;
- 2) сверхпроводящая сфера в магнитном поле.

Запишем уравнения, полученные в [1], в трехмерном виде:

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$$

$$\frac{1}{2m} \left( \frac{h}{i} \nabla - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi + \frac{\partial \Phi_{so}(\psi^*, \psi)}{\partial \psi^*} = 0. \quad (1)$$

Здесь

$$\frac{4\pi}{c} \vec{j} = \frac{2\pi e h}{mc i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{4\pi e^2}{mc^2} \vec{A} \psi^* \psi \quad (2)$$

$$\Phi_{so} = \Phi_{no} + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 \quad (3)$$

Как будет видно из дальнейшего, и в случае цилиндра и в случае сферы выполняются следующие условия:

$$(\vec{A}, \nabla \psi) = 0,$$

$$\psi = \psi^*,$$

которые совместно с  $\text{div } \vec{A} = 0$  значительно упрощают систему (1) — (3)

x Мы пользуемся обозначениями, принятыми в [1].

Безразмерные величины, примененные в [1],

$$\begin{aligned} \vec{r}' &= \frac{\vec{r}}{\delta_0}; \quad \psi'^2 = \frac{\psi^2}{\psi_\infty^2} = \frac{\psi^2}{|\alpha|/\beta}; \\ \vec{A}' &= \sqrt{\frac{e^2}{2mc^2|\alpha|}} \vec{A} = \frac{\vec{A}}{\sqrt{2} H_{\text{к.м}} \delta_0}; \\ \vec{H}' &= \text{rot}' \vec{A}' = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\vec{H}}{H_{\text{к.м}}}; \\ \delta_0^2 &= \frac{mc^2\beta}{4\pi e^2|\alpha|} = \frac{mc^2}{4\pi e^2\psi_\infty^2}; \\ H_{\text{к.м}}^2 &= \frac{4\pi\alpha^2}{\beta}; \quad \kappa^2 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{mc}{eh}\right)^2 \beta = \frac{2e^2}{h^2 c^2} H_{\text{к.м}}^2 \delta_0^4, \end{aligned} \quad (4)$$

позволяют записать уравнения (1)–(3) следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{rot rot } \vec{A} &= -\vec{A}\psi^2 \\ \Delta \psi &= \kappa^2 [\psi^3 - (1 - A^2)\psi]. \end{aligned} \quad (5)$$

Мы опустили для удобства штрихи и везде, где это не может вызвать недоразумения, будем поступать так же. Численное значение параметра  $\kappa$  для различных веществ, очевидно, значительно меньше единицы\*, что позволяет рассматривать  $\kappa$  как малый параметр и искать решение в виде ряда по степеням  $\kappa$ .

Уравнения (5) надо дополнить граничными условиями:

Цилиндр	Сфера
$\psi _{\rho=0} = \psi_0$	$\psi _{r=0} = \psi_0$
$\frac{\partial \psi}{\partial \rho} _{\rho=0} = 0$	$\frac{\partial \psi}{\partial r} _{r=0} = 0$
$\vec{H}_i = \vec{H}_e$ (на границе сверхпроводника).	$\vec{H}_i = \vec{H}_e$ (на границе сверхпроводника).

$\vec{H}_i$  и  $\vec{H}_e$  — магнитное поле внутри и вне сверхпроводника соответственно.

Мы выбрали цилиндрическую систему координат с осью  $z$ , совпадающей с осью цилиндра, в первом случае, и сферическую систему координат с полярной осью, параллельной внешнему магнитному полю, — во втором.

Как известно, сверхпроводящий цилиндр, расположенный в продольном магнитном поле, не изменяет конфигурацию последнего.

Поэтому в этом случае  $\vec{H}_e = \vec{H}_0$  ( $\vec{H}_0$  — поле на бесконечности).

Сверхпроводящая сфера деформирует магнитное поле вблизи своей поверхности.

\* Для ртути в [1] приведено значение  $\kappa = 0,165$ .

Было показано [2], что, выбирая

$$\vec{H}_e = \nabla \Phi, \quad (7)$$

где

$$\Phi = H_0 \left(r + \frac{a}{r^2}\right) \cos \Theta, \quad (8)$$

можно удовлетворить граничному условию (6) и определить постоянную  $a$ .

Следует отметить, что в новой теории подобный выбор внешнего поля  $\vec{H}_e$  возможен только как нулевое относительно  $\kappa$  приближение.

Постоянная  $\psi_0$  (значение плотности сверхпроводящих электронов  $n_s = |\psi_0|^2$  в центре сферы или на оси цилиндра) определяется условием, полученным Гинзбургом и Ландау в цитированной работе:

$$\vec{n} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - \frac{e}{c} \vec{A} \psi \right) = 0 \quad (\text{на границе сверхпроводника}).$$

это условие благодаря сделанному в последующих параграфах выбору векторного потенциала можно записать так:

$$\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0 \quad (\text{на границе сверхпроводника}).$$

$\vec{n}$  — единичный вектор внешней нормали к поверхности сверхпроводника.

Линеаризация уравнений совершенно аналогична проделанной Гинзбургом и Ландау и применима при  $\kappa \ll 1$ :

$$\psi = \psi_0 + \varphi; \quad \varphi \ll \psi_0. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (5), имеем:

$$\begin{aligned} \text{rot rot } \vec{A} + \psi_0^2 \vec{A} &= 0 \\ \Delta \varphi - \kappa^2 (3\psi_0^2 - 1) \varphi &= \kappa^2 (\psi_0^3 - \psi_0 + \psi_0 A^2) \end{aligned} \quad (11)$$

## 2. Цилиндр в продольном поле

Рассмотрим сперва случай отсутствия нормального тока в сверхпроводнике. Тогда не равна нулю только  $\tau$ -я компонента векторного потенциала  $\vec{A}$ :

$$A_\theta = A; \quad A_z = A_\rho = 0 \quad (1)$$

и уравнения (1.11), которые мы только и будем рассматривать в дальнейшем, принимают вид

$$\frac{d^2 A}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dA}{d\rho} - \left( \psi_0^2 + \frac{1}{\rho^2} \right) A = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d^2 \varphi}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d\varphi}{d\rho} - \kappa^2 (3\psi_0^2 - 1) \varphi = \kappa^2 (\psi_0^3 - \psi_0 + A^2 \psi_0).$$

Отсюда

$$A = H_0 \frac{I_1(\psi_0 \rho)}{\psi_0 I_0(\eta)}, \quad (3)$$

$$H_i = H_0 \frac{I_0(\psi_0 \rho)}{I_0(\eta)}. \quad (4)$$

Здесь  $I_0(x)$  и  $I_1(x)$  — модифицированные функции Бесселя нулевого и первого порядка.

$\eta = \psi_0 R$ , где  $R$  — радиус цилиндра в приведенных единицах [в единицах  $\delta_0$  (14)].

Решая второе уравнение из системы (2) методом вариации произвольной постоянной и приравнявая нулю  $\left. \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right|_{\rho=R}$  (см. 1.9), получаем при  $x \rightarrow 0$

$$\left( \frac{H_0}{H_{к.м}} \right)^2 \frac{u_1(\eta)}{\eta^2 I_0^2(\eta)} = (1 - \psi_0^2) \psi_0^2, \quad (5)$$

где

$$u_1 = \int_0^{\eta} I_1^2(x) x dx^{**}. \quad (6)$$

Уравнение (5) позволяет определить  $\psi_0$  как функцию внешнего магнитного поля и радиуса цилиндра, вернее, отношения магнитного поля к критическому полю для массивного сверхпроводника и отношения радиуса цилиндра к  $\delta_0$ .

При  $\frac{R}{\delta_0} \ll 1$  (при этом  $\frac{H_0}{H_{к.м}} \frac{R}{\delta_0}$  может быть порядка единицы)

$$\psi_0^2 = \frac{1 - \frac{1}{16} \left( \frac{H_0}{H_{к.м}} \right)^2 \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^2}{1 - \frac{1}{48} \left( \frac{H_0}{H_{к.м}} \right)^2 \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^4}. \quad (7)$$

Для того чтобы исключить  $\delta_0$  можно воспользоваться выражением для магнитного момента  $M$  единицы длины сверхпроводящего цилиндра (см. ниже).

Значение критического поля для конечных сверхпроводников ( $H_k$ ) связано известным соотношением с граничной энергией ( $\sigma$ ):

$$\frac{H_{к.м}^2}{8\pi} = \frac{H_k^2}{8\pi} + \frac{\sigma}{\pi R^2}. \quad (8)$$

Выражение для  $\sigma$  в данном случае отличается от соответствующей формулы в работе [1] только тем, что интегрирование производится по площади сечения цилиндра.

В приведенных единицах при  $x \rightarrow 0$  имеем

$$\sigma = \frac{1}{2} \delta_0^2 H_{к.м}^2 \int_0^R \left\{ \frac{1}{2} - (1 - A^2) \psi_{ок}^2 + \frac{1}{2} \psi_{ок}^4 + H_k^2 - 2 H_i H_k \right\} \rho d\rho$$

\* Магнитное поле здесь и в формулах (8), (9), (10) взято в обычных единицах.

\*\* На протяжении всей работы мы будем пользоваться следующим обозначением:

$$u_n(x) = \int_0^x I_n^2(t) t dt$$

Подставляя значение  $H_i$  и  $A$  (при  $H_0 = H_k$ ), найдем

$$\left( \frac{H_k}{H_{к.м}} \right)^2 = \frac{\psi_{ок}^2 (2 - \psi_{ок}^2) \eta_k^2 I_0^2(\eta_k)}{\eta_k^2 I_0^2(\eta_k) + 2 u_0(\eta_k) - 4 I_0(\eta_k) I_1(\eta_k) \eta_k + 2 u_1(\eta_k)}. \quad (9)$$

Индекс  $k$  при  $\psi_0$  и  $\eta$  означает, что значения этих величин взяты при  $H_0 = H_k$  ( $R$ ).

Из (5) при  $H_0 = H_k$  получаем

$$\left( \frac{H_k}{H_{к.м}} \right)^2 = \frac{\psi_{ок}^2 (1 - \psi_{ок}^2) \eta_k^2 I_0^2(\eta_k)}{u_1(\eta_k)}. \quad (10)$$

(9) и (10) позволяют по измеренным значениям  $H_k/H_{к.м}$ , зная  $R$ , определить  $\psi_{ок}$  и  $\delta_0$  (это дает еще один способ исключения  $\delta_0$  из выражения  $\psi_0$  через  $H_0/H_{к.м}$  и  $R/\delta_0$ ).

Легко показать, что при малых значениях  $R/\delta_0$   $\psi_{ок} = 0$  и, значит, имеет место фазовый переход второго рода. Только при  $R > R_k$

$$R_k = \sqrt{3} \delta_0 \quad (11)$$

появляется отличное от нуля решение для  $\psi_{ок}$  (и, таким образом, при  $R > R_k$  осуществляется фазовый переход первого рода).

Отсюда значение критического поля  $H_k$  при  $R/\delta_0 \ll 1$  надо получить из (7), приравнявая  $\psi_0$  нулю

$$\frac{H_k}{H_{к.м}} = 4 \frac{\delta_0}{R}. \quad (12)$$

Это выражение остается справедливым вплоть до  $R = R_k$ .

Прежде чем рассматривать разрушение цилиндрического сверхпроводника током, найдем глубину проникновения ( $\delta$ ) и магнитный момент единицы длины цилиндра ( $M$ ).

Определим глубину проникновения ( $\delta$ ) следующим образом:

$$\delta^2 = \frac{1}{H_0} \int_0^R H(r) r dr,$$

откуда

$$\delta^2 = \left( \frac{\delta_0}{\psi_0} \right)^2 \frac{I_1(\eta)}{I_0(\eta)}. \quad (13)$$

При  $R \gg \delta_0$

$$\delta \approx \frac{\delta_0}{\psi_0}, \quad (14)$$

а при  $R \sim R_k$  и  $H_0 \sim H_k$

$$\delta \approx \sqrt{\frac{\delta_0}{\psi_0}} R. \quad (15)$$

Как видно из последних формул, глубина проникновения зависит от магнитного поля (через  $\psi_0$ ) и может быть значительно больше  $\delta_0$  (глубины проникновения по старой Лондоновской теории).

Магнитный момент единицы длины сверхпроводящего цилиндра в продольном магнитном поле определяется так:

$$M = 2\pi \int_0^R \frac{H_i(r) - H_0}{4\pi} r dr, \quad (16)$$

потому что внутри сверхпроводника роль магнитной индукции играет  $H_i(r)$ .

Из (16), подставляя (4), находим

$$M = -\frac{\pi R^2 H_0}{4\pi} \left[ 1 - 2 \frac{\delta^2 I_1(\eta)}{R^2 I_0(\eta)} \right]. \quad (17)$$

Здесь

$$\delta = \frac{\delta_0}{\psi_0}; \quad \eta = \frac{R}{\delta} = \psi_0 \frac{R}{\delta_0}. \quad (18)$$

Измеряя магнитный момент  $M$ , можно, таким образом, определить глубину проникновения  $\delta$ .

Если по сверхпроводнику течет нормальный ток  $i_n$ , то вне цилиндра кроме  $H_z$  появляется магнитное поле  $H_\phi = \frac{2\pi i_n}{rc}$ , которое на границе имеет величину  $\frac{2\pi i_n}{Rc}$ .

Вектор-потенциал  $\vec{A}$  в этом случае имеет две отличные от нуля компоненты  $A_z$  и  $A_\phi$ ; при этом первое уравнение из системы (2) справедливо для  $A_\phi$ , а во втором уравнении  $A^2$  надо заменить на  $A_\phi^2 + A_z^2$ .

Уравнение для  $A_z$  получаем, проектируя первое уравнение (1. 11) на ось  $OZ$ ,

$$\frac{d^2 A_z}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dA_z}{d\rho} - \psi_0^2 A_z = 0;$$

решение его:

$$A_z = -H_i \frac{I_0(\psi_0 \rho)}{\psi_0 I_1(\eta)}. \quad (19)$$

Здесь

$$H_i = \frac{2\pi i_n}{cR}. \quad (20)$$

Условие  $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$  (на границе сверхпроводника) при  $x \rightarrow 0$  дает

$$\left( \frac{H_0}{H_{KM}} \right)^2 \frac{u_1(\eta)}{\eta^2 I_0^2(\eta)} + \left( \frac{H_i}{H_{KM}} \right)^2 \frac{u_0(\eta)}{\eta^2 I_1^2(\eta)} = \psi_0^2 (1 - \psi_0^2). \quad (21)$$

При  $\frac{R}{\delta_0} \ll 1$  это выражение преобразуется к виду:

$$\psi_0^2 = 1 - \frac{1}{16} \left( \frac{H_0}{H_{KM}} \right)^2 \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^2 - 2 \left( \frac{H_i}{H_{KM}} \right)^2 \frac{1}{\psi_0^4 \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^2}. \quad (22)$$

Как показано в [1], значение критического тока (точнее  $H_{iK}$ ) надо определять из (22) и условия:

$$\frac{dH_i}{d\psi_0} = 0.$$

Простые вычисления приводят к следующему результату:

$$\frac{H_{iK}}{H_{KM}} = \frac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \frac{R}{\delta_0} \left[ 1 - \left( \frac{H_0}{H_K} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}. \quad (23)$$

Из (23) и из (12) получаем

$$\frac{H_K H_{iK}}{H_{KM}^2} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (24)$$

— соотношение, аналогичное формуле (73) работы [1].

### 3. Сверхпроводящая сфера

Задача о поведении сверхпроводящей сферы в магнитном поле неоднократно решалась на основании теории Ф. и Г. Лондонов. Формально полное решение этой задачи приведено у Лауэ [2]. Однако, как известно, это решение приводит к тому, что при боль-

ших размерах сферы ( $R \gg \delta_0$ ) на экваторе поле равно  $\frac{3}{2} H_0$  ( $H_0$  — поле на бесконечности). Это, казалось бы, означает, что при увеличении внешнего поля до значений больших  $\frac{2}{3} H_{KM}$  мы могли бы на границе

массивного сверхпроводника получить поле большее  $H_{KM}$ . Однако, как показал Ландау [3], [4], такое состояние термодинамически неустойчиво и приводит к появлению промежуточного состояния. Исходя из требования равенства поля на границе сверхпроводящих включений \* величине  $H_{KM}$ , Л. Д. Ландау построил теорию промежуточного состояния.

В новой теории (Гинзбурга, Ландау) промежуточное состояние должно быть следствием полученных уравнений (1.1) — (1.3). Конечно, теперь (при размерах проводника порядка  $\delta$ ) нельзя говорить о сверхпроводящих и нормальных включениях, так как нет резкой границы между нормальной и сверхпроводящими областями металла \*\*. Просто при больших размерах сверхпроводников, которые благодаря своей форме создают неоднородности поля вблизи поверхности, с увеличением поля выше  $\frac{2}{3} H_{KM}$  должно появиться новое (может быть, кон-

структивно очень сложное) решение, соответствующее тому распределению электронной плотности в сверхпроводнике, при котором значение термодинамического потенциала достигает наименьшего значения. Таким образом, задача о построении теории промежуточного состояния

\* По Ландау, промежуточное состояние заключается в том, что при  $H_0 \geq \frac{2}{3} H_{KM}$  сверхпроводник распадается на отдельные прослойки металла в нормальном и сверхпроводящем состояниях.

\*\* См. § 2 в [1].



на основании новой теории сводится к нахождению всех распределений функции электронной плотности  $n_s = |\psi|^2$  в сверхпроводнике и магнитного поля во всем пространстве, минимизирующих полный термодинамический потенциал сверхпроводника, и выбора среди них того, при котором термодинамический потенциал имеет наименьшее значение\*.

В настоящей статье, однако, подобная задача даже не ставится, что ограничивает применение полученных результатов сверхпроводящими сферами небольших размеров ( $R \lesssim \delta_0$ ).

Как и в предыдущем параграфе, уравнениям и граничным условиям можно удовлетворить, выбрав вектор-потенциал с одной отличной от нуля компонентой

$$A_r = A_\theta = 0; A_\varphi = A(r, \vartheta). \quad (1)$$

Уравнения (1.11) тогда принимают вид

$$\frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial A}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (A \cdot \sin \vartheta) \right] - \psi_0^2 A = 0 \quad (2)$$

$$\Delta \varphi - \kappa^2 (3\psi_0^2 - 1)\varphi = \kappa^2 (\psi_0^3 - \psi_0 + \psi_0 A^2).$$

Граничные условия следуют из (1.6'), (1.7') и (1.8):

$$H_r(R, \vartheta) = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (A \sin \vartheta) \Big|_{r=R} \left( 1 - \frac{2a}{R^3} \right) \cos \vartheta \quad (3)$$

$$H_\vartheta(R, \vartheta) = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rA) \Big|_{r=R} = -H_0 \left( 1 + \frac{a}{R^3} \right) \sin \vartheta$$

Легко проверить, что в нулевом приближении ( $\psi = \psi_0 = \text{const}$ ) решение имеет вид

$$A = C \frac{I_{\frac{3}{2}}^2(\psi_0 r)}{V_{\psi_0 r}} \sin \vartheta. \quad (4)$$

Постоянные  $C$  и  $a$  определяются из уравнений (3):

$$\psi_0 C = \frac{3}{2} H_0 \frac{\eta^{\frac{1}{2}}}{I_{\frac{1}{2}}(\eta)}; \quad (5)$$

$$\frac{a}{R^3} = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} \frac{I_{\frac{3}{2}}(\eta)}{\eta I_{\frac{1}{2}}(\eta)}.$$

Как всегда,  $\eta = \psi_0 R$  (в безразмерных величинах). Таким образом, распределение поля внутри и вне сферы имеет вид:

$$\begin{aligned} H_r &= \frac{2C}{r V_{\psi_0 r}} I_{\frac{3}{2}}(\psi_0 r) \cos \vartheta & r < R \\ H_r &= H_0 \left( 1 - \frac{2a}{r^3} \right) \cos \vartheta & r > R \end{aligned} \quad (6)$$

\* В таком виде задача сформулирована И. М. Лифшицом.

$$\begin{aligned} H_\vartheta &= \frac{C}{r V_{\psi_0 r}} \left[ I_{\frac{3}{2}}(\psi_0 r) - \psi_0 r I_{\frac{1}{2}}(\psi_0 r) \right] \sin \vartheta & r < R \\ H_\vartheta &= -H_0 \left( 1 + \frac{a}{R^3} \right) \sin \vartheta & r > R \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда получаем значение магнитного поля на полюсах и экваторе:

	Полюса ( $\vartheta = 0; \pi$ )	Экватор ( $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ )
	$3H_0 \frac{I_{\frac{3}{2}}(\eta)}{\eta I_{\frac{1}{2}}(\eta)}$	$\frac{3}{2} H_0 \left( 1 - \frac{I_{\frac{3}{2}}(\eta)}{\eta I_{\frac{1}{2}}(\eta)} \right)$
$\frac{R}{\delta_0} \ll 1$	$H_0 \left( 1 - \frac{\eta^2}{15} \right)$	$H_0 \left( 1 + \frac{\eta^2}{30} \right)$
$\frac{R}{\delta_0} \gg 1$	$H_0 \cdot \frac{3}{\eta}$	$\frac{3}{2} H_0 \left( 1 - \frac{1}{\eta} \right)$

Уравнение для определения  $\psi_0$  при  $\kappa \rightarrow 0$  можно получить, используя теорему Гаусса

$$\int_v \Delta \varphi dv = \oint_s \frac{\partial \varphi}{\partial n} ds$$

и условие (1.9):

$$\frac{4\pi}{3} R^3 (1 - \psi_0^2) = \int_v A^2 dv \quad (8)$$

Подставляя (4) в (8), найдем:

$$\left( \frac{H_0}{H_{км}} \right)^2 = \frac{4}{9} \psi_0^3 (1 - \psi_0^2) \frac{\eta^2 I_{\frac{3}{2}}^2(\eta)}{\eta^{\frac{1}{2}} I_{\frac{1}{2}}(\eta)}. \quad (9)$$

Дальнейшие вычисления совершенно аналогичны проведенным в предыдущем параграфе, поэтому мы ограничимся сводкой полученных результатов.

Следует только заметить, что так как теперь фиксировано поле не на границе сверхпроводника, а на бесконечности, то в выражении для полного термодинамического потенциала надо учитывать энергию магнитного поля не только в сверхпроводнике, но и во всем пространстве. Это несколько изменяет выражение для поверхностной энергии ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \frac{H_{KM}^2 \delta_0^2}{4\pi} \left\{ \int_{сф} \left[ \frac{1}{2} - \psi_0^2 + \frac{1}{2} \psi_0^4 - \frac{1}{x^2} (\nabla \varphi)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + A^2 \psi_0^2 + H^2 - 2\vec{H}\vec{H}_K \right] dv + \right. \\ \left. + \int_{вне сф} (H^2 - H_K^2) dv + 2 \int_{вне сф} (H_K^2 - \vec{H}\vec{H}_K) dv \right\} \quad (9)$$

Итак

$$R_K = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{35}{45}} \delta_0 \approx 1,37 \delta_0; \quad (10)$$

$$\psi_0^2 = \frac{1 - \frac{1}{20} \left( \frac{H_0}{H_{KM}} \right)^2 \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^2}{1 - \frac{1}{105} \left( \frac{H_0}{H_{KM}} \right)^2 \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^4}; \quad \frac{R}{\delta_0} \ll 1 \quad (11)$$

$$\frac{H_K}{H_{KM}} = \begin{cases} 2\sqrt{5} \frac{\delta_0}{R} & R \leq R_K \\ 2\sqrt{5} \frac{\delta_0}{R} \left\{ 1 - \frac{R^2 - R_K^2}{0,85\delta_0^2 - 0,31R^2} \left[ 1 - \frac{4}{21} \left( \frac{R}{\delta_0} \right)^2 \right] \right\}; & R \geq R_K. \end{cases} \quad (12)$$

Как и следовало ожидать из соображений симметрии, отлична от нуля только  $z$ -я компонента магнитного момента:

$$M_z = -\frac{H_0 R^3}{3} \left( 1 - \frac{3\text{ct}h\eta}{\eta} + \frac{3}{\eta^2} \right), \quad (13)$$

или

$$M_z = -\frac{H_0 R^3}{3} \left[ 1 - \frac{3L(\eta)}{\eta} \right],$$

где  $L(\eta)$  — известная функция Ланжевена.

\* \* \*

Пользуюсь возможностью выразить свою глубокую благодарность профессору И. М. Лифшицу за проявленный им интерес к этой работе и за ценные советы.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Л. Гинзбург и Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 20, 1950.  
 [2] M. L. Laue, Theorie der Supraleitung, § 11, 1949, Berlin.  
 [3] Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 13, 377, 1943.  
 [4] Л. Д. Ландау, Sow. Phys. 11, 129, 1937.

15 февраля 1951 г.

К ВОПРОСУ О РАСЩЕПЛЕНИИ ЛИНИЙ РАВНОГО  
ХРОМАТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА

К. Д. Синельников и И. Н. Шкляревский

Интерференционные линии равного хроматического порядка можно наблюдать в отраженном свете, если воспользоваться параллельным пучком белого света, который после многократного отражения в воздушном зазоре, образованном двумя полупосеребренными поверхностями стеклянных пластинок, отбрасывается на щель спектроскопа. При этом интерференционная картина будет наиболее резка, если параллельный пучок белого света падает на пластинки перпендикулярно. По мере увеличения угла падения интерференционные линии сначала расширяются, а затем расщепляются на две, образуя дублетную структуру. С дальнейшим увеличением угла падения расстояние между расщепленными линиями возрастает. Обе линии поляризованы во взаимноперпендикулярных плоскостях. Кроме того, наблюдается различие в их интенсивностях, возрастающее с увеличением угла падения.

В статье Н. В. Рапп [1] дано следующее объяснение описанному явлению. Известно, что при отражении света между перпендикулярно и параллельно поляризованными компонентами возникает разность фаз, являющаяся функцией угла падения. В металлооптике эта разность фаз определяется по степени эллиптичности колебаний. Существующая между перпендикулярно и параллельно поляризованными компонентами разность фаз и приводит к возникновению дублетной структуры интерференционных линий.

Как показано в [1], эта разность фаз  $d\tau$  в случае монохроматического света с длиной волны  $\lambda$  может быть определена из следующего соотношения:

$$\frac{d\tau}{\lambda} = \frac{dm}{2},$$

где  $dm$  — дробная часть порядка между соседними полосами.

При заполнении зазора, образованного полупосеребренными поверхностями стеклянных пластинок, прозрачными веществами с показателем преломления  $n > 1$  резкость интерференционной картины возрастает. Однако при этом Н. В. Рапп не смогла обнаружить расщепления линий ни при каких углах падения, если показатель преломления  $n$  вещества, заполняющего зазор, превышал 1,5. Последнее обстоятельство и явилось предметом нашего исследования.

В нашей работе был использован спектроскоп УМ-2, более совершенный, чем тот, которым пользовалась Н. В. Рапп. Поэтому нам удалось обнаружить расщепление линий при заполнении зазора такими веществами, как глицерин ( $n = 1,45$ ), монобромнафталин ( $n = 1,66$ ), сернистый цинк ( $n = 2,3$ ).

Оказалось, что при одном и том же угле падения расщепление интерференционных линий тем меньше, чем больше показатель преломления вещества, заполняющего зазор. Поэтому расщепление линий в случае заполнения зазора веществами с большим показателем преломления можно наблюдать лишь при достаточно узких зазорах и больших углах падения. Только что сказанное можно проиллюстрировать следующей таблицей:

Таблица 1

Вещество, заполняющее зазор	$n$	$dm$
Воздух . . . . .	1	0,4
Вода . . . . .	1,33	0,18
Глицерин . . . . .	1,45	0,13
Монобромнафталин . . . . .	1,66	0,09
Сернистый цинк . . . . .	2,3	0,06

При произвольно выбранном угле падения  $\theta = 58^\circ$  расстояние между расщепленными линиями дублета в случае воздушного зазора составляет 0,4 порядка между соседними полосами ( $m$ -го и  $m+1$ -го порядков). Как видно из приведенной таблицы,  $dm$  убывает с возрастанием  $n$  вещества зазора.

Величина  $dm$  определялась следующим образом: условие интерференции для перпендикулярной и параллельной компонент

$$2d \cos \theta + 2\tau_{\perp} = m\lambda_1 \quad (a)$$

$$2d \cos \theta + 2\tau_{\parallel}(\theta) = m\lambda_2, \quad (b)$$

где  $d$  — толщина зазора,  $\tau_{\perp}$  — фазовый сдвиг при отражении перпендикулярной компоненты от серебряной поверхности;  $\tau_{\parallel}$  — фазовый сдвиг при отражении параллельной компоненты, являющийся функцией угла падения.

Порядок соседней линии отличается на единицу, поэтому

$$2d \cos \theta + 2\tau_{\perp} = (m+1)\lambda_3. \quad (в)$$

Решая (а), (б) и (в) совместно, мы и получим

$$dm = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_3} = \frac{2(\tau_{\perp} - \tau_{\parallel})}{\lambda_3}. \quad (1)$$

При одном и том же угле падения  $dm$  (1) зависит от  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , возрастая для соседних линий равного хроматического порядка фиолетовой части спектра по сравнению с красной. Это вносит некоторую неточность в приведенные в таблице 1 значения  $dm$ , хотя все измерения и велись для линий средней части спектра.

Зависимость  $dm$  от вещества, заполняющего зазор при неизменном угле падения, может быть объяснена тем, что на границе серебро—зазор луч света преломляется и угол падения его на посеребренные поверхности уменьшается. Если в случае воздушного зазора угол падения равнялся  $\theta$  (рис. 1), то в случае заполнения зазора веще-

ством с показателем преломления  $n$  угол падения  $\theta_1$  на посеребренные поверхности (рис. 2) будет определяться из соотношения

$$\sin \theta_1 = \frac{\sin \theta}{n}. \quad (2)$$

При меньшем же угле падения света на посеребренную поверхность  $d$  а следовательно и  $dm$ , уменьшается. Это утверждение легко проверить.

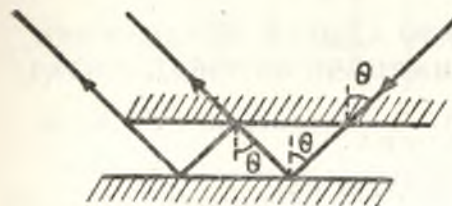


Рис. 1.

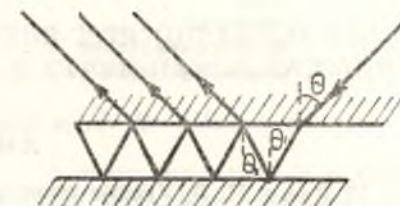


Рис. 2.

На рис. 3 приведена зависимость  $dm$  от угла падения  $\theta$  для воздушного зазора, образованного непрозрачной серебряной поверхностью и полупрозрачной, осажденными в вакууме на плоскопараллельные

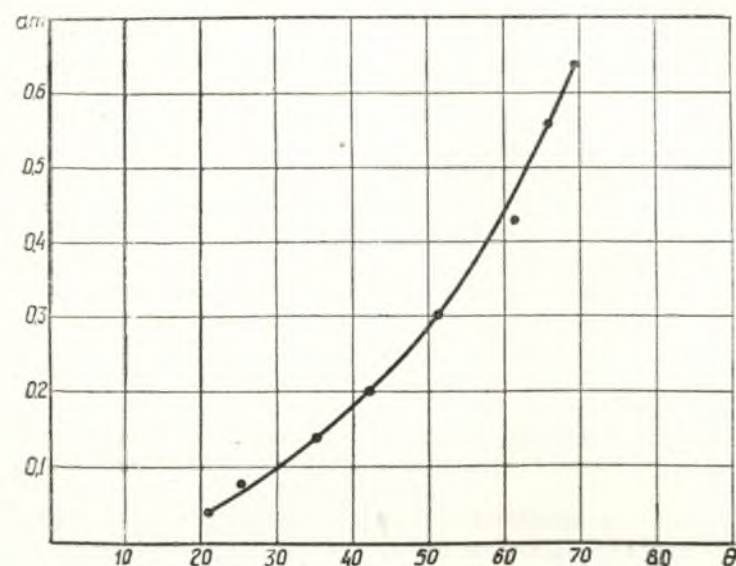


Рис. 3.

стеклянные пластинки. Следует заметить, что с увеличением угла падения  $\theta$  расстояние между линиями равного хроматического порядка для одного и того же зазора возрастает, следовательно,  $dm$  определялось через различные  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  (1) при различных  $\theta$ . Из (2) по заданному углу падения  $\theta$  легко найти для вещества с показателем преломления  $n$  угол  $\theta_1$ . По графику, приведенному на рис. 3, можно найти  $dm$ , соответствующее найденному  $\theta_1$ . С другой стороны,  $dm$  можно измерить непосредственно (табл. 1).

Сопоставление  $dm$ , непосредственно измеренного (угол падения  $\theta = 58^\circ$ ) и рассчитанного по (2), а затем найденного по графику (рис. 3), сделано в таблице 2.

Таблица 2

Вещество, заполняющее зазор	$dm$ измеренное	$dm$ рассчитанное
Вода . . . . .	0,18	0,175
Глицерин . . . . .	0,13	0,14
Монобромнафталин . . . . .	0,09	0,1
Сернистый цинк . . . . .	0,06	0,04

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Рапп Н. В. Ученые записки ХГУ, XXXV, 55, 1950.

20 февраля 1951 г.

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ $\rho v$ В СТРУЕ ПАРОВ КАДМИЯ

К. Д. Синельников, Г. Т. Николаев и И. Н. Шкляревский

Для определения плотности потока  $\rho v$  в струе истекающих в вакууме паров кадмия, цинка, висмута и подобных металлов. наиболее простым и надежным представляется метод осаждения. Если подложка находится при температуре жидкого воздуха, то коэффициент конденсации для этих металлов практически равен единице.

Определение распределения плотности потока  $\rho v$  было проделано в струе паров кадмия, истекающей в вакуум через цилиндрическое сопло диаметром в 2 мм при давлениях в кипятильнике  $4 \cdot 10^{-2}$ , 0,3 и 1 мм рт. ст. Эти измерения были проделаны указанным методом на сравнительно большом расстоянии от сопла (от 15 до 80 мм), т. е. там, где плотность пара в струе невелика.

Подложкой служила расположенная перпендикулярно к оси струи стеклянная пластинка толщиной 1—1,5 мм, имеющая температуру, близкую к температуре жидкого воздуха. Осаждение кадмия производилось на площадь диаметром 22 мм. Время экспозиции при осаждении кадмия варьировалось от одной до четырех минут. Осадок имел форму симметричного холма, вершина которого соответствовала оси струи.

Профиль холма, очевидно, дает в некотором масштабе картину распределения величины  $\rho v$  в сечении струи. А именно, величина  $\rho v$  в данной точке струи связана простой зависимостью с толщиной осадка в этой точке:

$$\rho v = \frac{\delta \cdot d}{t},$$

где  $\delta$  — удельный вес кадмия,  $d$  — толщина осадка и  $t$  — время экспозиции. Таким образом, определение распределения  $\rho v$  сводится к измерению толщин осадка вдоль его профиля.

Установка для осаждения кадмия схематически изображена на рис. 1. Эта установка представляет собой цилиндрическую трубу с внутренним диаметром 75 мм, в которой поддерживался вакуум порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст. В трубе помещались кипятильник с цилиндрическим соплом (1), отцентрированным по оси трубы, и конденсирующее устройство. Последнее представляет собой латунную камеру (2), являющуюся внешней частью конического шлифа. Внутренняя часть конического шлифа (3) имеет бортик (4), выходящая внутрь камеры поверхность которого представляет собой плоский шлиф. К нему на тугую вакуумную замазку притирается стеклянная пластинка (5). Конический шлиф уплотняется вакуумной замазкой и стягивается накидной гайкой (6). Теплоизоляция конденсирующего устройства от корпуса вакуумкамеры осуществляется при помощи двух колец (7) и (8) из нержавеющей стали,

которые одновременно служат для центрировки конденсирующего устройства. Трубка (9) предохраняет стеклянную пластинку (5) от попадания на нее рассеянных молекул. Через трубку (10) в камеру (2) заливается жидкий воздух. Эта трубка выводится из вакуумкамеры через фланец (11) и уплотняется на нем с помощью резинового сальника. Расстояние

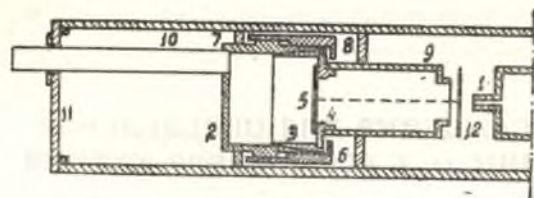


Рис. 1.

между соплом (1) и стеклянной пластинкой (5) устанавливается перемещением кипятыльника. Соответственно этому расстоянию трубка (9) подбирается нужной величины. Отверстие трубки (9) открывается при помощи перемещающегося экрана (12) в начале осаждения

кадмия и закрывается по истечении определенного времени.

Описанное устройство дает возможность поддерживать температуру приемной поверхности стеклянной пластинки близкой к температуре жидкого воздуха. Получающиеся при этом осадки кадмия имеют хорошую зеркальную поверхность. Осаждения, произведенные при одних и тех же условиях, дают хорошую воспроизводимость.

Опыт работы с устройствами, в которых охлаждение стеклянной подложки осуществляется механическим контактом последней с охлаждаемой жидким воздухом металлической поверхностью, показал, что такие устройства для осаждения кадмия ненадежны. Даже хорошо выполненный механический контакт неизбежно дает значительный перепад температуры. Это обстоятельство приводит к отсутствию воспроизводимости результатов, зеркальных осадков кадмия получить не удается.

Толщины кадмиевого осадка измерялись интерферометрическим методом, предложенным К. Д. Синельниковым [1]. Кадмиевый осадок процарапывался по диаметру тупой железной иглой, а затем на него осаждался в вакууме достаточно толстый слой серебра. Второй интерферометрической пластинкой служила полупосеребренная стеклянная пластинка. Интерференционная картина наблюдалась в отраженном свете спектроскопом УМ-2. Сложенные посеребренными поверхностями пластинки крепились на препаратодателе. Толщины кадмиевого осадка измерялись вдоль царапины через каждые один-два миллиметра по смещению линий равного хроматического порядка в красной части спектра.

На рис. 2 приведена зависимость  $\rho v$  в  $г/см^2 \text{ сек.}$  от расстояния  $r$  в миллиметрах от оси струи для давления паров кадмия в кипятыльнике  $p = 4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Верхняя кривая дает картину распределения  $\rho v$  на расстоянии 15 мм, а нижняя — на расстоянии 20 мм от сопла. Сплошные кривые рис. 3 сняты при давлении паров в кипятыльнике  $p = 0,3$  мм рт. ст. и соответствуют расстояниям от сопла в 20, 30, 40 и 50 мм.

Подобные распределения для давления паров в кипятыльнике  $p = 1$  мм рт. ст. приведены на рис. 4 и 5. Сплошная кривая рис. 4 относится к расстоянию от сопла в 30 мм, а кривые рис. 5 — 60 и 80 мм.

Во всех случаях  $\rho v$  в струе кадмия имеет максимум на оси струи. Характер распределения  $\rho v$  в нормальном сечении струи для одного и

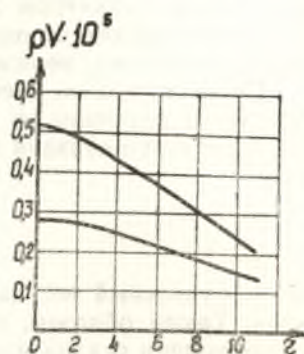


Рис. 2.

того же давления паров в кипятыльнике зависит от расстояния до сопла. По мере удаления от сопла быстрота падения величины  $\rho v$  с приближением к периферии струи уменьшается. Для одного и того же расстояния

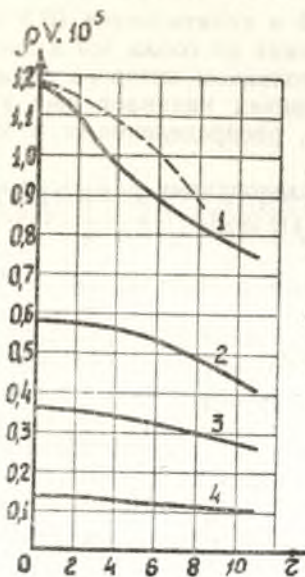


Рис. 3.

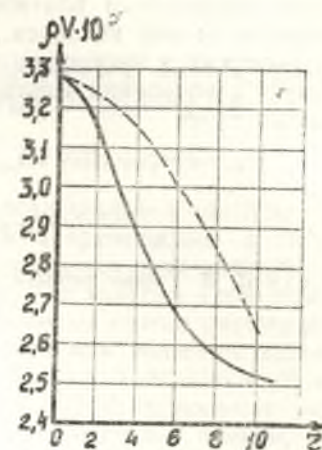


Рис. 4.

ния от сопла быстрота падения  $\rho v$  от оси струи к периферии тем больше, чем больше давление в кипятыльнике.

Сравнение приведенных кривых распределения  $\rho v$  с теоретическими кривыми распределения, полученными для молекулярных потоков на основании закона косинуса, позволяет сделать следующие выводы:

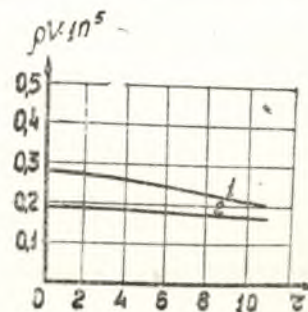


Рис. 5.

1. При температуре кипятыльника  $300^\circ \text{C}$  кривые распределения  $\rho v$  на расстояниях 15 и 20 мм (рис. 2) практически (с точностью до 5%) совпадают с распределениями, полученными на основании закона косинуса.

2. Распределения  $\rho v$  на расстояниях 30, 40 и 50 мм при температуре кипятыльника  $350^\circ \text{C}$ , а также распределения  $\rho v$  на расстояниях 60 и 80 мм при температуре кипятыльника  $400^\circ \text{C}$  практически совпадают с распределением, даваемым круглым отверстием (диаметром 2 мм), поверхность которого излучает по закону косинуса. Но на расстояниях

20 мм для температуры 350°С и 30 мм для температуры 400°С фактическое распределение  $\rho v$  уже заметно отличается от распределения по закону косинуса (последнее нанесено на рис. 3 и 4 пунктирными кривыми).

Таким образом, для высоких давлений в кипятыльнике (0,3 и 1 мм рт. ст.) на сравнительно больших расстояниях от сопла мы имеем дело по существу с молекулярным потоком, источником которого служит отверстие сопла. На более близких расстояниях начинает уже заметно сказываться повышенная плотность струи, распределение  $\rho v$  в которой не подчиняется закону косинуса.

В проводимых в настоящее время исследованиях делается попытка независимого определения плотности  $\rho$  и скорости  $v$  в вытекающей из кипятыльника струе.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Рапп Н. В. Ученые записки ХГУ, XXXV, 55, 1950.

23 марта 1951 г.

### О ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ, ОСАЖДЕННЫХ В ВАКУУМЕ НА НАГРЕТЫЕ ПОДЛОЖКИ

К. Д. Синельников и И. Н. Шклярский

Очень тонкие алюминиевые пленки, осажденные в вакууме на нагретые до 300—500° стеклянные пластинки в проходящем и отраженном свете, имеют сероватый цвет. Однако эти пленки окрашиваются в очень яркие цвета, если на них осадить в вакууме толстый слой серебра при комнатной температуре. (Алюминиевую пленку нужно рассматривать со стороны стеклянной пластинки). С возрастанием толщины алюминиевой пленки цвета изменяются следующим образом: светложелтый, оранжевый, фиолетовый, синий, голубой. Пленки толще нескольких миллимикрон остаются неокрашенными. Тонкие алюминиевые пленки, осажденные в вакууме на стеклянные пластинки комнатной температуры, при последующем покрытии их слоем серебра не окрашиваются. Точно также не окрашиваются тонкие алюминиевые пленки, осажденные на стеклянные пластинки при высокой температуре, а затем покрытые толстым слоем серебра также при высокой температуре.

Описанное явление было обнаружено нами [1,2] в 1948 г. В последующие годы исследование этого явления продолжалось. Результаты исследования и публикуются в данном сообщении.

Аналогичные опыты были проделаны с серебряными, золотыми и медными пленками. Тонкие серебряные пленки, осажденные в вакууме на стеклянные пластинки при температуре 300—500°, по внешнему виду почти не отличаются от изготовленных подобным образом алюминиевых пленок\*. При вакуумном нанесении на них толстого слоя алюминия они

\* Тонкие золотые и серебряные пленки, осажденные на нагретые стеклянные пластинки, исследовал Крауткремер [3]. Серебряные пленки, осажденные на нагретые до 100° стеклянные пластинки, в интервале толщин между 4 и 10  $\mu$  очень сильно рассеивают свет. При температуре подложки в 300° эта область толщин охватывает интервал между 7 и 60  $\mu$ . При больших толщинах пленка перестает рассеивать и в проходящем свете кажется нормально синей, с появлением рассеяния пленка становится серосиней, серофиолетовой, красноватой и с исчезающим рассеянием света — желтой. При меньших толщинах рассеяние света исчезает и пленка в отраженном свете кажется бесцветной, серой.

Аналогичное изменение окраски с изменением толщины наблюдалось и для тонких пленок золота, осажденных на стеклянные пластинки при высоких температурах. Чем выше температура изготовления пленки, тем при больших толщинах наступают эти изменения. Пленки, осажденные при температурах выше 300°, оказываются неустойчивыми, их окраска изменяется с течением времени.

Крауткремер считает, что тонкие металлические пленки, осажденные на горячую подложку, имеют коллоидную структуру и их окраска может быть объяснена теорией Максвелл — Гарнетта.

Исследованные нами пленки наносились на стеклянные пластинки при более высоких температурах (300—500°) и имели меньшую толщину, — такую, при которой рассеяние еще не наступало. По яркости и сочности окраски изготовленные нами пленки намного превосходят описанные Крауткремером.

окрашиваются в замечательно сочные цвета, меняющиеся с толщиной серебряной пленки подобно цветам алюминиевой пленки. Они отличаются от цветов алюминиевых пленок своеобразным оттенком и более глубоки. Кроме того, здесь появляется яркочерная окраска, отсутствующая у алюминиевых пленок.

На приведенном графике по оси абсцисс отложены длины волн света. По оси ординат—отношение коэффициента отражения окрашенной серебряной пленки (со стороны стекла) к коэффициенту отражения толстого серебряного слоя (также со стороны стекла). Кривые 1—5 сняты для серебряных пленок, окрасившихся после покрытия их алюминием в желтый, оранжевый, красный, темносиний и синий цвет соответственно.

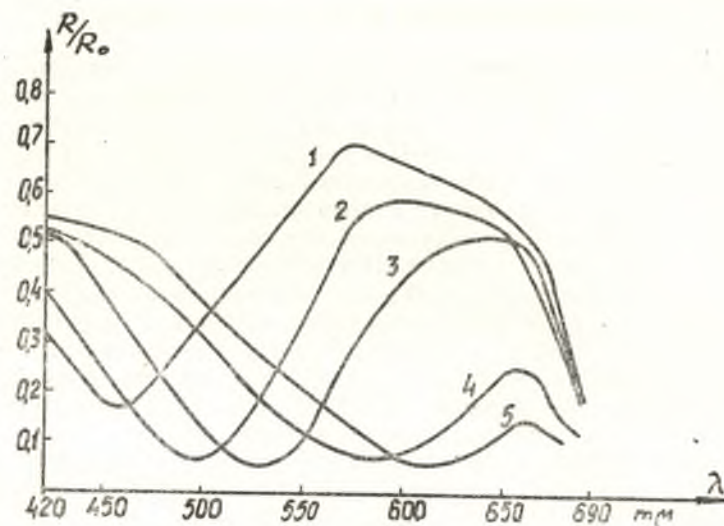


Рис. 1.

Тонкие пленки меди, осажденные на нагретые стеклянные пластинки, а затем покрытые достаточно толстым слоем серебра или алюминия, окрашиваются в несколько иные цвета. Особенно выделяется зелено-голубая окраска. В довольно яркие цвета окрашиваются соответствующим образом изготовленные тонкие пленки золота, покрытые серебром или алюминием.

Тонкие пленки алюминия, изготовленные при температуре 300—500°, окрашиваются, если на них осадить в вакууме при комнатной температуре один из следующих металлов: кадмий, олово, свинец, алюминий, сурьму, цинк, медь, хром, бериллий, железо, германий. При этом цвета остаются такими же, как и в случае осаждения серебра, однако их яркость резко меняется. Она тем большая, чем больше коэффициент отражения осажденного на алюминиевую пленку металла. Яркость окраски алюминиевой пленки, покрытой хромом, бериллием, железом и германием, очень незначительна, цвета получаются тусклые.

Красивый эффект получается, если привести в соприкосновение тонкую алюминиевую пленку, осажденную на горячее стекло, с чистой поверхностью ртути. В момент соприкосновения пленки со ртутью последняя окрашивается в достаточно яркие цвета, которые исчезают тотчас же

после удаления ртути. Аналогичным образом окрашиваются тонкие алюминиевые и серебряные пленки при контакте с расплавленным сплавом Вуда. Окрашивание соответствующих пленок алюминия и серебра не наблюдается при соприкосновении последних с различными жидкостями (вода, масла, бензол, монобромнафталин) и при вакуумном осаждении на эти пленки поваренной соли, борной кислоты и т. п.

Таким образом, очень тонкие бесцветные пленки серебра, алюминия, золота и меди, изготовленные при высоких температурах, окрашиваются, если они соприкасаются с зеркальной поверхностью какого-либо металла. При этом интенсивность окраски тем больше, чем больше коэффициент отражения соприкасающегося с тонкой пленкой металла.

Если нанести соответствующим образом тонкую клинообразную алюминиевую пленку и часть ее поверхности (вдоль клина) подвергнуть сильному воздействию струи воды, а затем после осушения всю пленку покрыть толстым слоем серебра, то можно наблюдать смещение цветов, соответствующее уменьшению толщины пленки по сравнению с той частью пленки, которая не подвергалась воздействию струи воды. Так, на отдельных образцах рядом с неокрашенной частью не подвергавшейся воздействию струи пленки оказалась синяя, а рядом с синей окраской краснофиолетовая.

Смещение цветов можно наблюдать, если часть тонкой серебряной пленки подвергнуть ионной бомбардировке, а затем всю пленку покрыть алюминием. Смещение цветов тем больше, чем больше сила тока и время бомбардировки. И, наконец, аналогичное смещение цветов получается в том случае, если часть поверхности алюминиевой пленки слегка протереть замшей, а затем всю пленку покрыть слоем серебра. Однако при достаточно сильном протирании замшей цвета исчезают вовсе и алюминиевая пленка принимает обычный металлический цвет.

При нагревании изготовленной при высокой температуре алюминиевой пленки, покрытой серебром, можно наблюдать перемещение окраски. Для этого удобнее всего алюминиевую пленку нанести в виде достаточно пологого клина такой толщины, чтобы после осаждения серебра средняя его часть окрасилась. В этом случае на одной и той же пленке видны все перечисленные выше цвета. При постепенном нагревании такого покрытия до температуры 200—250° начинают окрашиваться более толстые части алюминиевой пленки, голубая окраска превращается в синюю, синяя — в краснофиолетовую и т. д. После остывания цвета пленки изменяются в обратном порядке, так что прежняя картина полностью восстанавливается. При нагревании пленки до более высоких температур окраска исчезает, пленка становится бурой.

Подобное же явление наблюдается, если через алюминиевую пленку, покрытую серебром, пропускать ток. Так как смещение цветов не зависит от того, пропускать ли постоянный или переменный ток, а покрытие при пропускании тока сильно нагревается, то этот случай, очевидно, сводится к рассмотренному выше.

Цвет тонких пленок зависит и от того, какой металл на них осажден. Так, например, алюминиевая пленка одной и той же толщины при осаждении на нее серебра окрашивается в голубой цвет, при осаждении свинца — в синий, а при осаждении кадмия — в фиолетовый. При осаждении кадмия окрашиваются более толстые алюминиевые пленки, чем при осаждении свинца и серебра.

Интересно отметить, что в дневном рассеянном свете цвет окрашенной пленки видимым образом не зависит от того угла, под которым мы ее рассматриваем. Если пленку освещать под различными углами узким

пучком направленного света, то цвет остается неизменным лишь в отраженном по законам зеркального отражения свете. Если теперь рассматривать пленку под иными углами, то она кажется окрашенной в дополнительные цвета значительно меньшей интенсивности.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] И. Н. Шкляревский, Диссертация, ХГУ, 1949.  
 [2] И. Н. Шкляревский, Ученые записки ХГУ, XXXV, 83, 1950.  
 [3] Krautkramer, Ann. der Phys. 32, 537, 1938.

5 апреля 1951 г.

О СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ТЕЛ  
В ВАКУУМЕ

К. Д. Синельников, В. Н. Костин

В связи с широким применением вакуумной сушки органических препаратов (антибиотики, кровяная плазма и т. п.), вопрос об исследовании испарения воды в вакуум приобрел большую актуальность.

Большинство исследователей, занимавшихся разработкой метода вакуумной сушки, ссылаются на исследования английского ученого Олти, который в серии работ [1, 2, 3, 4] изучал испарение воды, эталового алкоголя и некоторых твердых тел.

Олти на основании своих исследований пришел к заключению, что скорость испарения воды в вакуум значительно меньше теоретически вычисленной на основании газокинетических представлений и известных данных об упругости паров воды при различных температурах.

В предыдущей заметке [6] мы указывали на один из возможных источников ошибок, который мог сказаться на результатах Олти. Внимательно просматривая более поздние работы Олти, мы убедились, что вся постановка этих экспериментов не выдерживает никакой критики и граничит с научной безграмотностью. Если бы не актуальность всего этого вопроса и не наличие постоянных ссылок на работы Олти, то можно было бы пройти мимо всей этой серии исследований, однако широкая известность этих работ среди физико-химиков заставляет нас еще раз возвратиться к этому вопросу.

В первой работе 1931 года Олти [1] экспериментальным путем пытался определить скорость испарения воды в вакуум и сравнивал ее с вычисленной на основании известной формулы Лангмюира

$$m = \frac{P_s}{17,14} \sqrt{\frac{M}{T_s}}, \quad (1)$$

где  $m$  — скорость испарения в  $г \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$ ,  $P_s$  — упругость насыщенного пара воды в мм рт. ст. при температуре  $T_s$ , а  $M$  — молекулярный вес.

Формула (1), как известно, широко применялась для вычисления давления паров металлов с высокой температурой плавления по скорости уменьшения веса металла в зависимости от температуры.

При температуре испаряющейся воды  $T_s = +5^\circ C$  Олти нашел, что экспериментально найденная скорость испарения в вакуум составляет около 1,5% теоретически подсчитанной по формуле (1). На основании этого результата Олти утверждает, что в равновесном состоянии только 1,5% молекул пара, ударяющихся о поверхность воды, конденсируются (коэффициент конденсации  $f = 0,015$ ), остальные 98,5% молекул — отра-



жаются от поверхности воды. Ссылаясь на исследования Олти, Адам [5] пытается объяснить чрезвычайно малое значение коэффициента конденсации — полярным моментом молекул воды.

На первый взгляд наиболее сомнительным в опытах Олти является определение температуры поверхности интенсивно испаряющейся воды, которую Олти в первой работе определил с помощью сравнительно грубой температуры, не допуская измерения неизбежного значительного градиента температур у поверхности воды. Однако в последующих работах 1933 и 1935 годов [2, 3] Олти весьма остроумно определил температуру поверхности воды по значению коэффициента поверхностного натяжения. Некоторое удивление вызывает приводимая Олти наименьшая температура жидкой поверхности воды  $-7,73^\circ\text{C}$ .

Однако более детальное ознакомление с постановкой опытов Олти указывает на то, что применение формулы Лангмюира (1), при тех упругостях пара, с которыми работал Олти, совершенно недопустимо.

В работе 1935 г. Олти определил скорость испарения воды в вакуум (?) при температуре поверхности воды, лежащей в интервале от  $+10,26^\circ\text{C}$  до  $+32,62^\circ\text{C}$ , при которой длина свободного пробега молекул воды измеряется несколькими микронами.

Влияние обратного потока молекул из газообразной фазы в жидкую Олти [1] пытался учесть, применяя несколько видоизмененную формулу Лангмюира:

$$m = \frac{\sqrt{M}}{17,14} f \frac{(P_s - p)}{\sqrt{T_s}} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (2)$$

где  $p$  — давление паров воды, поддерживаемое при этом значении с помощью вакуумного насоса. Эта формула выведена в предположении о наличии двух противоположно направленных потоков молекул: из жидкой фазы в газообразную (равновесная упругость пара  $P_s$ ) и из газообразной, искусственно поддерживаемой при упругости пара  $p$ . Совершенно очевидно, что с помощью вакуумного насоса невозможно создать в сосуде с жидкостью однозначное значение  $p < P_s$ . Около горловины насоса  $p$  может быть сделано сколь угодно малым, но вблизи поверхности жидкости  $p$  всегда будет приближаться к значению упругости насыщающих паров  $P_s$ . Предположение Олти может быть реализовано, если испаритель и конденсатор находится на расстоянии меньшем длины свободного пробега, но и в том случае формула (2) должна быть заменена на

$$m = \frac{\sqrt{M}}{17,14} f \left( \frac{P_s}{\sqrt{T_s}} - \frac{p}{\sqrt{T_0}} \right), \quad (3)$$

где  $T_0$  — температура конденсатора,  $T_s$  — температура испарителя.

Формулы для скорости испарения (1) или (3) можно применить для сравнительно высоких давлений порядка 1 мм рт. ст.\*, но обязательно при наличии стенок, находящихся при столь низкой температуре, что обратным потоком молекул от стенок к испарителю можно пренебречь. Во всех же экспериментах Олти температура стенок близка к температуре испарителя или даже выше ее. При этих условиях единственно поглощающей пар поверхность является патрубков, ведущий к вакуумному насосу. Решение задачи о скорости испарения при наличии значи-

\* См., например, Дешман, стр. 21.

тельных градиентов плотностей возможно с точки зрения уравнений диффузии, а не с точки зрения элементарных газокинетических представлений теории Лангмюира, справедливых только в случае отсутствия обратных потоков и значительных градиентов концентраций.

В 1949 г. одним из авторов этой заметки [7] было показано, что коэффициент конденсации льда при  $t = -46^\circ\text{C}$  равен 0,6. Эти опыты были проведены при наличии конденсатора (при температуре жидкого азота), расположенного на расстоянии значительно меньшем длины свободного пробега молекул, т. е. в условиях применимости газокинетических соображений. Следует вспомнить те основные предпосылки, которые делаются при выводе формулы (1). Рассматривается поверхность испаряющегося тела, находящегося в термодинамическом равновесии с окружающим его насыщающим пространством паром. В этом случае из газовой фазы о поверхность тела ударяется  $\frac{1}{4} n_1 v_1$  молекул, где  $n_1$  — вычисляется из упругости пара, а  $v_1$  — среднеарифметическая молекулярная скорость.

При статистическом равновесии такое же количество молекул должно уходить из поверхности тела в газовую фазу. Подставляя вместо  $n_1$  и  $v_1$  значения, известные из кинетической теории газов, получим формулу (1). Далее делается совершенно законное предположение, что такое же количество молекул должно испаряться и при отсутствии молекул, переходящих из газовой фазы, т. е. в случае испарения в вакуум. Совершенно очевидно, что если испаряющееся тело погружено в атмосферу паров при упругости насыщающей пространство, то скорость испарения равна нулю. Если искусственно поддерживать упругость паров  $< P_s$ , как делал Олти, то можно написать уравнение типа (3), справедливое, однако, только в том случае, когда расстояние между испарителем и поглощающей поверхностью (горловина насоса в опытах Олти, поверхность, охлаждаемая жидким азотом, в наших опытах [7] мало по сравнению с длиной свободного пробега молекул. Если это условие не выполнено, то применение формул (1) и (3) незаконно, а задачу следует рассматривать либо с точки зрения диффузионного процесса, причем градиент концентрации молекул пара будет определяться, как мощностью насоса, сопротивлением откатки как самого сосуда, так и соединительных трубок. В случае больших упругостей паров порядка нескольких десятком мм рт. ст., задача о скорости испарения должна решаться гидродинамической теорией течения влажных паров.

Таким образом, опыты Олти, совершенно не говоря о коэффициенте конденсации, просто дают скорость испарения воды при тех геометрических условиях, скоростях откатки и т. п., которые существовали в его опытах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. A lty T. Proc. Roy Soc., A, 131, 554, 1931.
- [2]. A lty T. Phil. Mag., 15, 82, 1933.
- [3]. A lty T. and Mackay C. A. Proc. Roy. Soc., A, 149, 104, 1935.
- [4]. A lty T. Proc. Roy. Soc., A, 161, 68, 1937.
- [5]. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, 1947.
- [6]. Ямицкий А. Н., Костин В. Н., Синельников К. Д. Ученые записки ХГУ, XXXV, 2, 1950.
- [7]. Костин В. Н. Ученые записки ХГУ, XXXV, 95, 1950.
- [8]. Pr üger W. Zeitschr. f. Phys., 115, 202, 1940.

30 января 1951 года

**К ВОПРОСУ О СВЕРХПРОВОДИМОСТИ  
БЫСТРО ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЯ  
В ЖИДКОМ АММИАКЕ**

*Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев и В. И. Хоткевич*

После сообщения Огга [1] об открытии им сверхпроводимости быстро замороженного раствора натрия в жидком аммиаке в печати появилось большое количество работ, посвященных этому вопросу. Только Ходжинс [2] подтвердил результаты Огга, наблюдая персистирующие токи в кольце из 1N раствора. Остальные авторы [3], пользовавшиеся различной методикой, явления сверхпроводимости не наблюдали. Можно было предположить, что столь противоречивые сведения могут быть обусловлены растрескиванием образцов при замораживании, о чем упоминает и Огг.

Нами были поставлены эксперименты, имевшие целью выяснить характер изменения сопротивления таких растворов в процессе их быстрого замораживания, чтобы оценить возможное влияние последующего растрескивания образцов.

Образцы для измерения сопротивления готовились следующим образом: в жидкий раствор Na в NH<sub>3</sub> соответствующей (от 1N до 2N) концентрации, находящийся при температуре —40—45°С, на короткое время (0,2—0,3 сек.) погружался медный стержень диаметром 3 мм, длиной 40 мм, постоянно охлаждаемый жидким азотом.

На стержень была одета тонкостенная стеклянная оболочка с платиновыми электродами на концах, к которым подключались токовые и потенциальные провода. Промежуток между медью и стеклом для обеспечения хорошего теплового контакта был заполнен сплавом Вуда.

За время погружения на стекле образовывался тонкий слой замороженного раствора темносинего цвета. Операция производилась 3—4 раза, в результате чего образовывался слой толщиной 1—1,5 мм.

Изменение сопротивления в процессе замораживания исследовалось при помощи катодного осциллографа на переменном токе с частотой 50 Hz. Падение напряжения на образце через усилитель подавалось на осциллограф и измерялось по величине амплитуды кривой на экране осциллографа.

В начале эксперимента (перед первым погружением стержня в раствор) амплитуда кривой напряжения естественно выходила за пределы экрана осциллографа. При погружении стержня на экране на мгновение появлялась прямая линия, свидетельствующая о том, что измеряемое сопротивление в этот момент меньше величины, которую мы могли заметить на применяемой схеме.

После вынимания стержня прямая сразу же превращалась в синусоиду с амплитудой в несколько миллиметров. В этих случаях изменение силы тока через образец меняло амплитуду в соответствии с законом Ома.

Однако в ряде случаев при вынимании образца из жидкого раствора прямая линия на экране осциллографа не исчезала, и мы могли зафиксировать ее на произвольно длительное время, погрузив образец в жидкий азот. В этих случаях ни сильное увеличение тока через образец (от 1,5 до 3500 мА), ни помещение образца в магнитное поле до 2000 Ое не изменяли прямой линии на экране. На основании параметров схемы можно утверждать, что сопротивление такого образца было меньше  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ом·см, что соответствует удельному сопротивлению вещества меньше  $4 \cdot 10^{-6}$  ом·см.

Так как удельное сопротивление обычных сверхпроводников  $< 10^{-9}$  ом·см, очевидно, что полученные данные не могут служить основанием для установления наличия сверхпроводимости. Однако следует отметить, что наблюдавшееся понижение сопротивления существенно больше, чем это может быть обусловлено, например, выпадением проводящей компоненты—металлического натрия, из раствора при замораживании. Верхний предел сопротивления образцов в наших измерениях на два порядка меньше сопротивления, которое имел бы образец при этой температуре, если бы весь натрий в нем выделился в виде одной проводящей нити, что в действительности, конечно, не может иметь места. Кроме того, во всех экспериментах мы имели дело с однородной темно-синей массой, без всяких видимых следов выпадения натрия, о чем упоминает в своей работе А. И. Шальников с сотрудниками [3].

Несомненно также значительное влияние на сопротивление образца растрескивания, в чем мы убеждались, многократно резко понижая его температуру. Сопротивление образца в этом случае резко возрастает, достигая значений в тысячи ом, а на поверхности его можно заметить сетку трещин.

Так как описанные опыты не давали однозначного ответа на вопрос о существовании сверхпроводимости, нами были проведены эксперименты по определению магнитного момента быстро замороженных растворов Na в NH<sub>3</sub>, что, как известно, может служить надежным критерием для этой цели. Жидкий раствор с температурой—40—45° С отдельными каплями падал в тонкостенную стеклянную ампулу, охлаждаемую снаружи жидким азотом. Заполненная таким образом ампула помещалась в магнитное поле и при помощи баллистической схемы с термореле измерялся ее магнитный момент.

Наблюдения при разных величинах поля показали, что если сверхпроводимость в такой системе и существует, то, во всяком случае, содержание сверхпроводящей фазы в образцах не превышало 0,01%.

Таким образом, из изложенного могут быть сделаны следующие выводы:

1. Удельное сопротивление быстро замороженного раствора Na в NH<sub>3</sub>  $< 4 \cdot 10^{-6}$  ом·см и не может быть обусловлено выпадением металлического натрия.

2. Содержание сверхпроводящей фазы (если она существует) в быстро замороженном растворе Na в NH<sub>3</sub> во всяком случае  $< 0,01\%$ .

В заключение пользуемся случаем поблагодарить действительного члена АН УССР, заслуженного деятеля науки УССР, профессора Синельникова К. Д. за внимание и интерес к работе и ряд ценных советов.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Ogg, Phys. Rev., 69, 243, 544, 1946.  
Ogg, Phys. Rev., 70, 93, 1946.  
[2]. Hodgins, Phys. Rev. 70, 568, 1946.  
[3]. Туманов, Шальников, Шарвин. ДАН СССР. 56. 1. 1947.  
Boorse, Cook, Pontius, Zemansky Phys Rev., 70, 92, 1946.  
Daunt, Mendelssohn, Birch, Phys Rev., 70, 219, 1946.  
Giulotto, Gigli, Phys. Rev., 71, 211, 1947.  
Gibney, Pearson, Phys. Rev., 72, 76, 1947.  
Werisman, Phys. Rev., 70, 571, 1946.  
Ebner, Straley Phys Rev., 71, 832, 1947.

Апрель 1948 г.

## К ВОПРОСУ О РАЗРУШЕНИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

*А. А. Галкин и П. А. Безуглый*

Исследования поведения сверхпроводников при пропускании через них переменного тока или при нахождении их в переменных магнитных полях представляют интерес по следующим причинам.

1. Они могут дать сведения о кинетике процессов, происходящих при разрушении сверхпроводящего состояния или, наоборот, при его установлении.

2. Представляется возможным оценить время релаксации электронных процессов в сверхпроводниках.

Действительно, эксперименты по воздействию на сверхпроводники радиочастотных токов позволили оценить верхний предел времени релаксации, который оказался  $10^{-8}$  сек. [1]. Влияние релаксационных констант на фазовый переход было усмотрено в том, что детекторные свойства образцов таллия, через которые пропускался асимметричный высокочастотный ток, с повышением частоты ухудшались.

В последнее время была опубликована работа других авторов [2], которые, работая с оловом при той же методике, обнаружили, что с ростом частоты детекторные свойства оловянных образцов улучшаются. Исходя из результатов своих экспериментов, они считают, что методику определения релаксационных констант из частотной зависимости средней разности потенциалов на образце от амплитуды переменного тока нельзя признать приемлемой.

Так как нам казалось, что явления, наблюдавшиеся на олове, возможно, могут быть объяснены неизотермичностью условий, при которых ставился эксперимент, мы решили провести опыты на образцах из такого же сверхпроводника, создав для них различные термодинамические условия.

В попытке оценить время перехода сверхпроводника из нормального в сверхпроводящее состояние, или обратно, была применена следующая методика: если через образец одновременно пропускать переменный  $I_0 \sin \omega t$  и постоянный  $I_{\text{пост}}$  токи, то суммарный ток  $I = I_0 \sin \omega t + I_{\text{пост}}$  будет асимметричным относительно оси времени.

В течение периода изменения переменного тока образец будет находиться под воздействием двух различных полувольт тока: большей полувольты, амплитудное значение которой равно  $I_0 + I_{\text{пост}}$ , и меньшей полувольты с амплитудой  $I_0 - I_{\text{пост}}$ .

Разность потенциалов на сверхпроводящем образце, измеряемая гальванометром постоянного тока, зависит от соотношения между критическим током  $I_k$ , требуемым для разрушения сверхпроводимости образца, и амплитудой переменного тока и величиной постоянного тока следующим образом:

1. При  $I_0 + I_{\text{пост}} < I_k$  сверхпроводимость образца не разрушается и, следовательно, разность потенциалов на образце равна нулю.

2. При  $I_0 + I_{\text{пост}} > I_k > I_0 - I_{\text{пост}}$  сверхпроводимость будет разрушаться только большей полувольтной тока. Начиная со значений  $I_0 + I_{\text{пост}} = I_k$ , разность потенциалов на образце будет монотонно расти от нуля до некоторого максимального значения  $V_{\text{макс}}$ . Последнее будет достигнуто при соблюдении условия  $I_0 - I_{\text{пост}} = I_k$ .

3. При значениях  $I_0$  и  $I_{\text{пост}}$  таких, что  $I_0 - I_{\text{пост}} > I_k$ , на образце появятся импульсы напряжения противоположного знака, обусловленные тем, что в разрушении сверхпроводимости принимает участие меньшая полуволна. Действие этих импульсов сведется к тому, что постоянная слагающая разности потенциалов на образце  $V$ , достигшая максимума при  $I_0 - I_{\text{пост}} = I_k$ , станет уменьшаться, стремясь при безграничном возрастании амплитуды переменного тока  $I_0$  к своему пределу (насыщению)  $V_{\text{нас}} = RI_{\text{пост}}$ , где  $R$  — сопротивление образца в нормальном состоянии.

Было показано, что величина  $V_{\text{макс}}$  зависит как от критического тока  $I_k$ , так и от постоянного тока, создающего асимметрию, и определяется выражением

$$V_{\text{макс}} = \frac{2R}{\pi} \sqrt{I_k I_{\text{пост}}}$$

Иначе говоря, рост  $V_{\text{макс}}$  должен иметь место при понижении температуры образца и при увеличении асимметрии тока.

Эксперименты, проведенные над таллиевыми образцами при низких частотах переменного тока ( $\nu = 50$  герц), показали, что как форма кривой  $V = V(I_0)$ , так и значения  $V_{\text{макс}}$  хорошо совпадают с данными расчета.

Однако, если через образец пропускать токи радиочастот, возникают отступления от расчетных данных, которые сказываются в частотной зависимости форм кривых  $V = V(I_0)$  и максимальных значений средней разности потенциалов  $V_{\text{макс}}$ . Подробные исследования этой зависимости были проведены также на таллиевых образцах в области температур гелия  $\pi$ . При этом оказалось, что с возрастанием частоты величина  $V_{\text{макс}}$  уменьшается.

Как уже указывалось, различие в поведении олова и таллия возможно объяснить, если предположить, что в работе [2] эксперименты проводились не в изотермических условиях. Основанием для такого предположения является то, что критическая температура для олова приблизительно на  $1,5^\circ \text{K}$  выше  $\lambda$  — точки для жидкого гелия. Поэтому в экспериментах [2] фазовый переход, повидимому, осуществлялся в области температур  $\text{He-I}$ . Так как коэффициент теплопередачи в  $\text{He-I}$  недостаточен велик для того, чтобы обеспечить безинерционное рассеяние теплоты перехода при больших частотах, то с ростом частоты теплоизоляция образца должна улучшаться, а переход приближаться к адиабатическому. Но в таком случае разрушение сверхпроводимости будет осуществляться в больших полях, вследствие чего величина  $V_{\text{макс}} \sim \sqrt{I_k I_{\text{пост}}}$  должна возрасти.

В подтверждение таких соображений решено было провести эксперименты по разрушению сверхпроводимости оловянных образцов переменным током звуковой частоты, создав для образцов в одном случае условия, близкие к изотермическим, во втором — близкие к адиабатическим.

## Аппаратура

Цилиндрическая оловянная проволока диаметром  $\sim 0,15$  мм, вытянутая в стеклянном капилляре, была разрезана на две части. В одном из полученных таким образом образцов стекло удалялось плавиковой кислотой, второй был оставлен в стеклянной оболочке.

Эти образцы одной стороной прикреплялись к эбонитовой пластинке, с соблюдением предосторожностей, во избежание их деформации. К концам образцов припаивались потенциальные и токовые проводники, которые через капку прибора выводились наружу. Эбонитовая пластинка с образцами крепилась на нейзильберовой трубке, впаянной в капку, и во время измерения находилась в жидком гелии.

Через образцы, соединенные между собой последовательно, во время измерений одновременно пропускались переменный и постоянный токи. В качестве источника переменного тока служил стандартный генератор звуковых частот; постоянный ток подавался от 6-вольтовой аккумуляторной батареи.

Амплитуду переменного тока можно было менять путем изменения напряжения на выходе генератора. Сила постоянного тока регулировалась магазином сопротивлений.

Разность потенциалов на образце измерялась зеркальным гальванометром, который благодаря наличию в схеме двойного ключа можно было быстро подсоединять к потенциальным концам то одного образца, то другого. Подробная электрическая схема приведена на рис. 1.

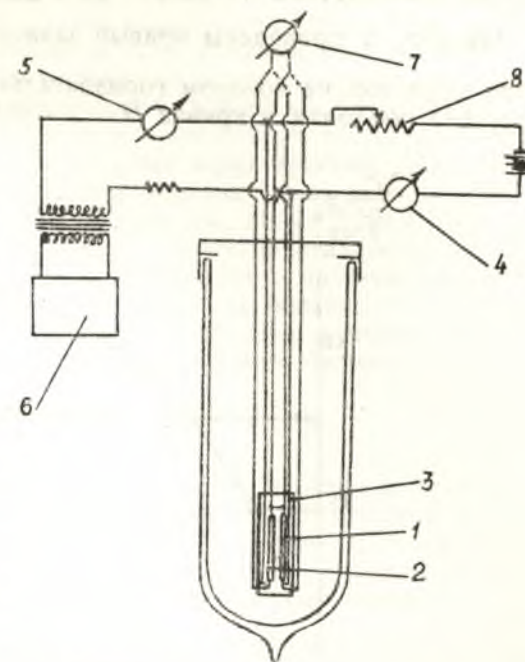


Рис. 1. Электрическая схема прибора:

1—оловянный образец без оболочки; 2—оловянный образец в оболочке; 3—эбонитовая пластинка; 4—амперметр постоянного тока; 5—амперметр переменного тока; 6—стандартный генератор звуковых частот; 7—зеркальный гальванометр.

## Результаты измерений

Гальванометром постоянного тока были измерены разности потенциалов на обоих образцах при различных амплитудных значениях переменного тока и фиксированном постоянном токе ( $I_{\text{пост}} = 40$  мА) для ряда частот, лежащих в диапазоне 100 — 20000 герц.

Для обоих образцов при всех частотах из упомянутого диапазона увеличение амплитуды переменного тока  $I_0$  приводило вначале к довольно крутому росту разности потенциалов, затем, при некотором значении амплитуды, достигался максимум, после прохождения которого наблюдалось спадание  $V$  до некоторого предельного значения  $V_{\text{нас}}$ .

Однако характер кривой  $V = V(I_0)$  для образца голого и для образца в стеклянной оболочке в области примененных звуковых частот оказался различным. Если для образца без стеклянной оболочки характер кривой  $V = V(I_0)$  не зависит от частоты вплоть до 20000 герц, и величина  $V_{\text{макс}}$  остается во всем диапазоне постоянной, то образец в оболочке при той же температуре гелиевой ванны ведет себя совершенно по-иному. Кривая не зависит от частоты только до 2000 герц. Начиная с частоты  $\nu = 2000$  герц,  $V_{\text{макс}}$  увеличивается и достигает своего максимального значения при  $\nu = 16000$  герц. Дальнейший рост частоты не влияет на  $V_{\text{макс}}$ .

На рис. 2 приведены кривые зависимости  $\frac{V_{\text{макс}}}{V_{\text{нас}}}$  от частоты для обоих образцов, на котором горизонтальная прямая I относится к образцу без оболочки и кривая II — к образцу в оболочке. Эти кривые

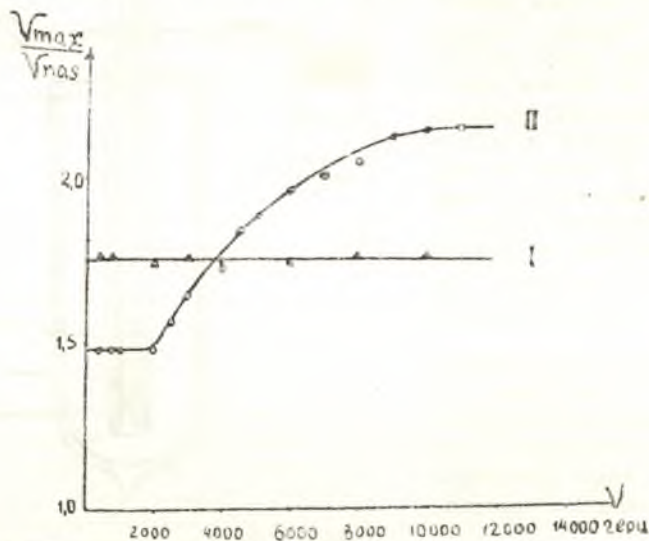


Рис. 2. Кривые зависимости  $\frac{V_{\text{макс}}}{V_{\text{нас}}}$  от частоты:  
I — для образца без оболочки; II — для образца в оболочке.

сняты при температуре гелиевой ванны  $T = 3,63^\circ \text{K}$ . Подобного рода кривые получаются и при других температурах.

### Обсуждение результатов

Как уже указывалось, улучшение детекторных характеристик оловянных образцов с ростом частоты, наблюдавшееся в работе [2], может быть объяснено, если предположить, что авторы проводили свои эксперименты не в изотермических условиях.

Действительно, исследование, проведенные над оловянными образцами, имеющими различный тепловой контакт с гелиевой ванной и изложенные выше, показали, что для теплоизолированного образца увеличение  $V_{\text{макс}}$  начинается уже при частоте в 2000 герц. Для голого же образца подобное явление не имеет места до 20000 герц; рост  $V_{\text{макс}}$  в этом случае возникает лишь при  $\nu > 20000$  герц.

Такой характер зависимости  $V_{\text{макс}}$  от частоты для теплоизолированного образца может быть понят, если считать, что начиная с  $\nu = 2000$  герц создаются условия, при которых не все тепло, выделяющееся или поглощающееся во время перехода, отводится за время существенно меньшее, чем период переменного тока. При частотах  $\sim 10^4$  герц образец практически полностью теплоизолирован, причем во время перехода из  $s$  в  $n$  состояние температуры образца понижается до значений, которые получаются во время адиабатического разрушения.

Дальнейшее увеличение частоты снова приведет к снижению  $V_{\text{макс}}$  по той причине, что с ростом частоты все сильнее и сильнее будет сказываться скин-эффект. В этом случае сверхпроводимость образца будет разрушаться только в поверхностном слое большей или меньшей толщины, и теплоотвод будет осуществляться в сверхпроводящую сердцевину образца, практически безинерционно, вследствие высокой теплопроводности металла. Это снизит адиабатичность процесса перехода, а следовательно, ухудшатся и детекторные характеристики образца.

Следует заметить, что температура образца, через который пропускается такой асимметричный переменный ток, когда амплитудное значение одной из его полуволн превышает  $I_c$ , всегда отличается от температуры гелиевой ванны. При этом, в зависимости от частоты тока, в процессе разрушения температура может быть как больше, так и меньше температуры гелиевой ванны. Температуру образца в момент разрушения можно оценить, исходя из уравнения теплового баланса

$$\pi r^2 l \rho c \Delta T + \lambda s \tau \Delta T = -\frac{H_k^2}{8\pi} s \delta + I_k^2 R \tau. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  — коэффициент теплопередачи от образца к гелию,  $s$  — поверхность образца,  $\Delta T$  — средняя разность температур между образцом и жидким гелием в течение отрезка времени  $\tau$ ,  $\rho$  — плотность образца,  $c$  — удельная теплоемкость,  $r$  — радиус,  $l$  — длина,  $\delta$  — глубина разрушения сверхпроводимости образца переменным током.

Каждое из слагаемых равенства имеет следующий смысл:  $-\frac{H_k^2}{8\pi} s \delta$  представляет собой количество тепла, поглощаемого образцом в процессе фазового перехода;  $I_k^2 R \tau$  — тепло, генерируемое в образце током;  $\lambda s \tau \Delta T$  — количество тепла, отводимое от образца в гелиевую ванну;  $\pi r^2 l \rho c \Delta T$  — количество тепла, поглощаемое самим образцом.

Принимая во внимание, что по правилу Сильсби  $I_k = \frac{H_k r}{2}$ , а также учитывая, что  $R = \frac{l}{2\pi r s \delta}$ , равенство (1) можно переписать в виде

$$\lambda s \tau \Delta T + \pi r^2 l \rho c \Delta T = -\frac{H_k^2}{8\pi} s \delta + \frac{H_k^2 r l \tau}{8\pi s \delta} \quad (2)$$

или

$$(2\lambda\tau + c\rho r) \Delta T = 2 \frac{H_k^2}{8\pi} \delta (\omega\tau - 1). \quad (2a)$$

Как уже было выяснено в опытах с трансформатором со сверхпроводящим сердечником [3], длительность процесса разрушения сверхпроводимости переменным током звуковых частот находится в такой зависимости от частоты  $\omega$ :  $\tau = \frac{a}{\omega}$ , где  $a$  — некоторая константа. Подобная связь между  $\tau$  и  $\omega$  была усмотрена в том, что хотя длитель-

ность пиков напряжения, отвечающих фазовому переходу образца, на осциллографических кривых с ростом частоты уменьшалась, отношение этой длительности к периоду переменного тока оставалось постоянным. Другими словами,  $\frac{\tau}{T} = \text{const}$ .

Заменяя  $\tau$  через  $\frac{a}{\omega}$  в уравнении (2а) и решая последнее относительно  $\Delta T$ , получим

$$\Delta T = \frac{H_k^2}{4\pi} \delta (a-1) \frac{\omega}{2a\lambda + c\rho\omega}, \quad (3)$$

или, учитывая, что  $\delta \sim \frac{1}{\sqrt{\omega}}$  и вводя новую константу  $b = \frac{H_k^2}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} (a-1)$ , окончательно находим

$$\Delta T = b \frac{\omega^{1/2}}{2\lambda a + c\rho\omega}. \quad (4)$$

Обозначим температуру образца до разрушения сверхпроводимости через  $T_0$  ( $T_0$  в то же время является и температурой гелиевой ванны), а его среднюю температуру в течение процесса разрушения через  $T$ . Тогда разность  $T_0 - T = \Delta T$ , где  $\Delta T$ , с другой стороны, определяется выражением (4).

Найдем ту частоту переменного тока  $\omega_{\text{макс}}$ , при которой разность температур  $\Delta T = T_0 - T$  достигает максимального значения.

Для этого напишем

$$\frac{d\Delta T}{d\omega} = \frac{1}{2} b \omega^{-1/2} (2\lambda a + c\rho\omega) - b c \rho \omega^{-1/2} = 0. \quad (5)$$

Отсюда

$$\omega_{\text{макс}} = \frac{2\lambda a}{c\rho}. \quad (6)$$

Таким образом, при  $\omega_{\text{макс}}$  критические поля, требуемые для разрушения сверхпроводимости образца при заданной температуре гелиевой ванны, будут максимальными, а поскольку максимальная разность потенциалов на образце  $V_{\text{макс}} \sim \frac{2R}{\pi} \sqrt{I_k J_{\text{пост}}}$ , то при этой частоте и  $V_{\text{макс}}$  достигнет наибольшего значения. Иными словами, при заданном коэффициенте теплопередачи для данного образца сверхпроводника его детекторные свойства будут наилучшими при частоте  $\omega_{\text{макс}}$ .

Формула (6) указывает на зависимость частоты, при которой сверхпроводник обладает наилучшей детекторной характеристикой, от коэффициента теплопередачи. Из нее следует, что, в случае уменьшения коэффициента теплопередачи, максимум разности потенциалов на сверхпроводнике будет смещаться в область меньших частот.

Для образцов хорошо теплоизолированных от гелиевой ванны максимальные значения „детекторных“ эффектов наблюдаются при частотах  $\sim 10^4$  герц; для образцов без оболочки этот максимум приходится на область частот свыше  $2,5 \cdot 10^4$  герц [4]. Следовательно, коэффициент теплопередачи для образца в оболочке в несколько раз меньше коэффициента теплопередачи для образца без оболочки и составляет величину  $10^{-2}$  кал/град  $\cdot$  см<sup>2</sup>  $\cdot$  сек.

Как известно, [3, 5]

$$\tau = \frac{\delta}{v} = \frac{a}{\omega},$$

откуда

$$a = \frac{\delta \omega}{v}, \quad (7)$$

или, используя (6), находим, что для частоты, при которой наблюдается максимальный детекторный эффект, должно иметь место соотношение

$$\frac{r}{\delta} = \frac{B}{v}, \quad (8)$$

где

$$B = \frac{2\lambda}{c\rho}.$$

Если производить малые изменения  $\delta$  или  $r$ , то в этом случае максимальный эффект „детектирования“ должен наблюдаться при  $\frac{r}{\delta} = \text{const}$ , что подтверждается экспериментом [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Лазарев Б. Г., Галкин А. А. и Хоткевич В. И. ЖЭТФ, 11, 573, 1941, ДАН, 55, 817, 1947.  
 [2]. Serin B., Feldmeier I. R., Garfunkel M. Phys. Rev., 76, 167, 1949.  
 [3]. Галкин А. А.; Лазарев Б. Г. и Безуглый П. А. ЖЭТФ, 20, 987, 1950.  
 [4]. Галкин А. А. и Безуглый П. А. ЖЭТФ, 20, 1950.  
 [5]. Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 20, 834, 1950.  
 [6]. Serin B., Reynolds C. A. a. Garfunkel M. P. Bull. of the APS, 25, 20, 1950.

## ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТЬ ВАКУУМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

*К. Д. Синельников, И. Н. Шкляревский*

Осаждение металла в глубоком вакууме на поверхность некоторых жидкостей, обладающих низкой упругостью паров, могло бы дать возможность получить свободные металлические пленки на заведомо бесструктурной подложке. Опыты по осаждению металлических пленок на поверхность глицерина, вазелинового масла, апъезонов, октойлей, касторового масла и трансформаторного масла увенчались успехом лишь для глицерина и касторового масла. На поверхности остальных жидкостей металлическая пленка не осаждалась, частицы металла проникали вглубь жидкости, взвешиваясь в ней. Объяснение этому факту следует, повидимому, искать в различных значениях коэффициентов поверхностного натяжения.

Жидкость, на поверхность которой осаждалась пленка, наливалась в небольшом количестве на часовое стекло и помещалась в вакуумкамере под испарителем на расстоянии 5—10 см от последнего. Во время откачки жидкость пенилась, иногда разбрызгивалась. Однако по истечении некоторого времени жидкость полностью обезгаживалась и ее поверхность принимала форму гладкого зеркала.

На поверхности глицерина и касторового масла были получены пленки алюминия, меди, серебра и никеля. Перечисленные металлы испарялись из расплавленных капелек, висящих на накаленной током вольфрамовой петле. Полученные таким образом пленки можно легко отделить от поверхности глицерина или касторового масла. Если опустить часовое стекло с металлической пленкой, осажженной на жидкости, в стакан с водой, то пленка всплывает на поверхность воды. Сменив несколько раз воду, можно полностью удалить следы глицерина. Плавающая на поверхности воды пленка легко вылавливается сеткой.

Поверхность металлических пленок зеркальна, местами встречаются морщины. Во время конденсации металла поверхность жидкости приходит в легкое волнообразное движение, что, повидимому, и является причиной возникновения морщин. Достаточно тонкие пленки (никель и алюминий на касторовом масле) диффузно рассеивают свет. По внешнему виду они несколько напоминают пленки алюминия, осажженные на нагретые до высокой температуры стеклянные пластинки. Иногда, очевидно, под действием сил поверхностного натяжения металлические пленки разрываются, образуются трещины.

Если одновременно осаждают металлическую пленку на поверхность жидкости и расположенную рядом стеклянную пластинку, то можно легко заметить, что толщина пленки на стекле большая, чем на поверхности жидкости. Эта разница заметна сильнее, если осаждение ведется на поверхность касторового масла и стекло.



На приведенной фотографии изображено алюминиевое покрытие, нанесенное на стеклянную пластинку, вдоль которой до испарения были налиты полоски глицерина и касторового масла. Испаритель помещался над точкой *A* на расстоянии 5 см от последней. Испарение прекращалось, когда вся глицериновая полоска покрывалась зеркальной пленкой алюминия. На участке *ВГ* полоски касторового масла алюминий не осел вовсе, участок *БВ* покрылся тоненькой, диффузно рассеивающей свет

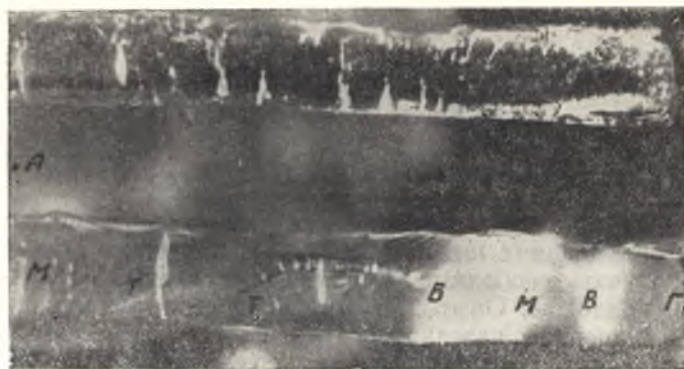


Рис. 1.

алюминиевой пленкой. Алюминиевая пленка, осевшая на стекло, толще, чем осевшая в соответствующих местах на глицерине и касторовом масле, в чем можно легко убедиться, рассматривая пластинку в проходящем свете.

Такой же эффект можно наблюдать, если вместо алюминия осаждать медь, никель.

Описанное явление можно объяснить тем, что коэффициент конденсации металлов на поверхность глицерина и касторового масла меньше единицы.

На фотографии видны морщины и трещины, отмеченные соответственно буквами *M* и *T*.

22 апреля 1951 г.

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ЯВЛЕНИЯ СПЕКАНИЯ У ОДНОФАЗНЫХ СИСТЕМ\*

Б. Я. Пинес

1. В настоящее время нет еще законченной хотя бы феноменологической теории явления спекания, которая была бы экспериментально апробирована и положена в основу при расчете технологических процессов. Есть лишь некоторые отправные общие соображения, позволяющие в идеализированных условиях произвести оценку кинетики процесса спекания.

Когда тело, представляющее собой спрессованный кристаллический порошок, подвергается действию высоких температур, в нем происходит не только явление спекания, а и другие процессы, поскольку тело находится в состоянии, отдаленном от термодинамического равновесия по нескольким признакам. Именно: а) в теле имеются поры, а с ними «дополнительные» поверхности, т. е. избыточная свободная энергия внутренних поверхностей; б) кроме «открытой» поверхности внутренних пор, существуют границы между кристалликами, на которых имеется некоторая поверхностная энергия; в) если исходный порошок пластичен, то при прессовании зерна его подвергаются деформации; кристаллическая решетка получается искаженной. Все это увеличивает свободную энергию системы, и при таких температурах, при которых процессы приближения к равновесию идут с достаточной скоростью, будут происходить не только спекание, но и «отдых», рекристаллизация, а также другие явления.

Ниже сперва имеется в виду только спекание, хотя, как выяснится, в известной мере оно неотделимо от других одновременно протекающих явлений.

2. По вопросу о спекании в 1946 г. были высказаны две точки зрения. Одна из них, опубликованная проф. Френкелем [1], состоит в следующем: спекание — это процесс вязкого течения вещества при высоких температурах под действием сил поверхностного натяжения. По проф. Френкелю, кристаллические твердые тела при высоких температурах способны «вязко» течь, подобно жидкости, и когда температура достаточно высока, то даже под действием столь малых сил, как силы поверхностного натяжения, за длительное время могут происходить значительные деформации, которые и приводят к спеканию (уменьшению пористости).

Само спекание, согласно этому представлению, может протекать в две стадии и состоять из а) слипания зерен и б) «захлопывания» (заплавания) пор. В идеализированном случае большого тела сфериче-

\* Настоящая работа была доложена на совещании по спеканию в МОНИТОМАШ 10 марта 1949 г. (г. Москва).

ской формы (радиуса  $R$ ), в центре которого имеется сферическая же пора радиуса  $a \ll R$ , поверхностное натяжение создает на внутренней поверхности „отрицательное“ давление

$$p = \frac{2\sigma}{a}, \quad (1)$$

( $\sigma$  — поверхностное натяжение), под действием которого происходит вязкое течение вещества к центру тела и уменьшение радиуса поры по закону

$$\frac{da}{dt} = -\frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta}, \quad (2)$$

где  $\eta$  — коэффициент вязкости.

Полное захлопывание поры достигается за время

$$t = \frac{4}{3} \frac{\eta \cdot a}{\sigma}. \quad (3)$$

Такого же порядка время требуется по расчету проф. Френкеля для полного слипания сферических частиц радиуса  $a$ .

3. Не следует думать, что спекание путем вязкого течения возможно лишь в случае замкнутых пор. Нетрудно убедиться, что если на какой-либо внутренней поверхности тела имеется углубление или неровность, например, в форме „полупоры“ радиуса  $a$ , то капиллярными силами будет создано на поверхности углубления „отрицательное“ давление той же величины  $\frac{2\sigma}{a}$ , которое приведет к вязкому течению и заплыванию углубления. Возможно лишь замедление течения, если при заплывании радиус кривизны углубления будет увеличиваться (рис. 1).

Вопреки высказываемому иногда мнению, именно случай замкнутых пор отличается некоторым ограничением возможности спекания\*.

Если прессование образца производилось не в вакууме, то в порах имеется газ под давлением, равным атмосферному  $p_0 = 10^6$  дин/см<sup>2</sup> или более высоким. Так как спекание обычно осуществляется при температуре  $T_1$ , превышающей температуру прессования  $T_0$ , то при температуре спекания давление газа в замкнутых порах (если отвлечься от диффузии газа через тело) еще увеличено в  $n = \frac{T_1}{T_0}$  раз ( $n$  — отношение абсолютных температур спекания и прессования). С уменьшением радиуса поры от  $a_0$  до  $a$  это давление возрастает от  $np_0$  до  $p = np_0 \frac{a_0^3}{a^3}$ , и когда избыток давления над атмосферным  $p_0 \left( n \frac{a_0^3}{a^3} - 1 \right)$

\* Приводимые ниже выводы не совпадают с результатами проф. Френкеля, так как в его статье имеется арифметическая ошибка. См. [1], стр. 35.

сделается равным „отрицательному“ капиллярному давлению, действующему на внутреннюю поверхность поры, т. е. при

$$p_0 \left( n \frac{a_0^3}{a^3} - 1 \right) = \frac{2\sigma}{a}, \quad (4)$$

вязкое течение прекратится и спекание больше не будет иметь места. Приняв  $n \sim 3$ ,  $2\sigma = 10^3$  дин/см,  $p_0 = 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, находим из (4):

$$1 > \left( \frac{a}{a_0} \right)^2 = \frac{np_0 a_0}{2\sigma} \left( 1 - \frac{a^3}{na_0^3} \right) = 3 \cdot 10^3 a_0 \left( 1 - \frac{a^3}{3a_0^3} \right). \quad (4a)$$

Скорость спекания дается теперь уравнением

$$\frac{da}{dt} = -\frac{3\sigma}{4\eta} \left[ 1 - \frac{p_0 (na_0^3 - a^3)}{2\sigma a^2} \right], \quad (5)$$

являющимся обобщением уравнения (2).

Условие (4a) показывает, что в случае пор с начальным радиусом  $a_0 > 5 \cdot 10^{-4}$  см будет идти не спекание, а обратный процесс — увеличение объема, ибо капиллярное давление меньше, чем давление газа внутри поры. Для пор с  $a_0 < 5 \cdot 10^{-4}$  см спекание будет иметь место, но оно остановится при  $\left( \frac{a}{a_0} \right)^2 = 3 \cdot 10^3 a_0 \left( 1 - \frac{a^3}{3a_0^3} \right)$ . Например, при  $a_0 = 10^{-4}$  см конечный радиус пор будет  $0,5 \cdot 10^{-4}$  см. Поры радиуса больше чем  $5 \cdot 10^{-4}$  см будут расширяться, вызывая уменьшение плотности тела до достижения равновесного радиуса, удовлетворяющего условию  $\left( \frac{a}{a_0} \right)^2 = 3 \cdot 10^3 a_0 \left( 1 - \frac{a^3}{3a_0^3} \right)$ . При  $a_0 = 10^2$  см радиус будет:  $a_1 = 4 \cdot 10^{-2}$  см.

Заметим, что кинетика изотермического спекания, т. е. ход уменьшения пористости  $\mu = \frac{Na^3}{R^3}$  (или ход объемной усадки) во времени, по теории вязкого течения фактически может быть описан лишь в простейшем случае — для тела, содержащего открытые поры одинакового радиуса  $a$ , — уравнением:

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta} \frac{t}{a_0} \right)^3, \quad (6)$$

вытекающим из (2).

При неодинаковых радиусах кривизны пор скорость спекания может описываться уравнением типа (6) лишь в начальный момент процесса. В дальнейшем кинетика спекания определяется еще изменением числа заплывающих пор, т. е. изменением функции распределения пор по размерам. Случай замкнутых пор разного радиуса может привести к весьма сложной зависимости  $\mu = \mu(t)$ .

4. Проф. Френкель считает вязкое течение в твердых телах и жидкостях протекающим совершенно одинаково и осуществляющимся с помощью одного и того же механизма — диффузионного перемещения

\*  $N$  — число пор в 1 объеме.

частиц, т. е. самодиффузии (или диффузии «дырок»). Он указывает на связь коэффициента вязкости с коэффициентом самодиффузии  $D$ :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta}{kT}, \quad (7)$$

являющуюся, по его мнению, универсальной и справедливой как для жидкостей, так и для твердых тел.

Ниже мы увидим, что с использованием соотношения (7) не получается совпадения скорости вязкого течения по Френкелю со скоростью «диффузионного течения». Оба процесса подчиняются и различным закономерностям.

5. В 1946 г. автором было развито описание явления спекания непосредственно как диффузионного процесса [2]. Физическое отличие его от теории Френкеля состоит в том, что удаление «пор» из тела описывается как «растворение» пор в кристаллической решетке вещества с последующим диффузионным переносом к внешним границам тела.

В твердых телах при повышенных температурах не все узлы кристаллической решетки заняты атомами. Тепловое движение срывает часть атомов с их мест, и в решетке получаются «дырки», т. е. пустые места, которые «путешествуют» по всей решетке, перемещаясь путем диффузии. Это обстоятельство может быть использовано для следующего описания явления спекания: объем, который имеется в порах тела, как бы дробится на «дырки», которые проникают в кристаллическую решетку вещества и оттуда диффундируют на внешнюю поверхность тела. Таким образом, уходят «элементы пор» из тела. Фактически, конечно, имеет место диффузионное перемещение атомов, но описание проще, если говорить о диффузии «дырок». Необходимо, однако, определить физическую причину, вызывающую растворение и направленное движение «элементов пор». Этой причиной может быть лишь существование градиента концентраций. При каждой температуре в сплошном кристаллическом теле существует некоторая равновесная концентрация пустых мест в решетке, т. е. «дырок», равная

$$c_0 = e^{-\frac{u_0}{kT}}, \quad (8)$$

где  $u_0$  — увеличение потенциальной энергии тела при образовании одной «дырки». Указанная равновесная концентрация соответствует телу больших размеров, ограниченному поверхностями с большим радиусом кривизны. Вблизи поверхности с малым радиусом кривизны равновесная концентрация «дырок» в теле будет повышена, подобно повышению равновесной упругости пара вблизи жидкой капли малого радиуса.

Можно рассматривать задачу о «дырках», возникающих в решетке, как аналогичную задаче об испарении: вместо внутренней поры тела мы имеем как бы каплю жидкости, а вместо «дырок» — молекулы пара. В термодинамике и статистической физике показывается, что вблизи капли, поверхность которой имеет радиус кривизны  $a$ , равновесная упругость пара  $p$  повышена на величину

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{a} \cdot \frac{v_0}{kT} p. \quad (9)$$

\*  $\delta$  — линейный размер порядка атомного диаметра;  
 $k$  — постоянная Больцмана.

Здесь  $a$  — радиус кривизны капли,  $k$  — постоянная Больцмана,  $v_0$  — собственный объем одной молекулы пара в конденсированной фазе.

Приведенная формула, которая получается весьма общим термодинамическим путем и справедлива не только для упругости пара, но и для концентраций разбавленных растворов, не содержит массы частиц. Она поэтому может быть отнесена и к разбавленному раствору «дырок» в теле. В случае разбавленного раствора значения  $p$  и  $\Delta p$  в формуле (9) пропорциональны концентрации. Таким образом, величину повышения равновесной концентрации «дырок» вблизи поры радиуса  $a$  можно определить по формуле

$$\Delta c = \frac{2\sigma}{a} \cdot \frac{v_0}{kT} c_0$$

или

$$c_a = c_0 + \Delta c = c_0 \left( 1 + \frac{2\sigma}{a} \frac{v_0}{kT} \right), \quad (10)$$

где  $c_0$  — равновесная концентрация вблизи плоской поверхности, а для  $v_0$  имеем  $v_0 \sim \delta^3$ , если  $\delta$  — постоянная кристаллической решетки тела.

В случае тела больших размеров, внешняя поверхность которого имеет радиус кривизны  $R \gg a$  ( $R \rightarrow \infty$ ), равновесная концентрация на внешней поверхности  $c_R \cong c_0$ , и если такое тело содержит пору, в нем получается градиент равновесной концентрации, т. е. должен установиться диффузионный ток «дырок» от поры к внешней поверхности, через которую «дырки» будут выходить из тела.

Решение диффузионной задачи показывает [2], что для большого тела, в центре которого имеется одна пора радиуса  $a$ , поток «дырок», выходящих из тела через всю его внешнюю поверхность в единицу времени, равен

$$S = 4\pi D' a \frac{c_a - c_0}{1 + \frac{\beta a}{D'}}, \quad (11)$$

где  $D'$  — коэффициент диффузии «дырок», связанный с коэффициентом самодиффузии атомов  $D$  соотношением  $D = c_0 D'$ , а  $\beta$  — коэффициент, характеризующий скорость «растворения» (или испарения) «дырок» при переходе их в тело [количество «испаряющихся» в 1 времени с 1 поверхности поры и попадающих в тело «дырок» равно  $\beta(c_a - c_0)$ ].

Если  $D$  выражено в  $\text{см}^2/\text{сек}$ , то  $S$  представляет поток объема «пустоты», уходящей из тела в 1 времени, т. е. скорость уменьшения объема поры  $S = -\frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi a^3 \right)$ .

Подставив значение  $c_a$ , найдем для случая, когда  $\beta \gg \frac{D'}{a}$ ,

$$S = 4\pi D \frac{2\sigma\delta^3}{kT} \quad \text{и} \quad \frac{da}{dt} = -\frac{2\sigma}{a^2} \frac{\delta^3}{kT} D. \quad (12)$$

Эта формула существенно отличается от формулы (2), выведенной проф. Френкелем в предположении «вязкого течения». Действительно,

подставив  $\frac{D\delta}{kT} = \frac{1}{\eta}$ , получим  $\frac{da}{dt} = -\frac{2\sigma}{\eta} \frac{\delta^2}{a^2}$ .

Для скорости уменьшения радиуса поры получается значение, примерно,  $\left(\frac{\delta}{a}\right)^2$  раз меньшее, чем по расчету проф. Френкеля, т. е. даже при  $a = 10^{-4}$  см, — в  $10^8$  раз меньшее.

Проверим, какая из формул соответствует экспериментальным данным. Согласно (12) время полного спекания  $t_0 \cong \frac{a_0^3}{\delta^3} \frac{kT}{6D\sigma}$ . Если  $2\sigma = 10^3$  дин/см,  $T \sim 10^3$ ,  $\delta^3 \sim 10^{-23}$  см<sup>3</sup>,  $D \sim 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек, то будем иметь для  $a_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$  см, —  $t_0 \cong 10^4$  сек, т. е. время спекания составит для пор диаметром в 10 микрон несколько часов. Значение коэффициента самодиффузии  $D = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек примерно соответствует температуре, при которой обычно выполняется спекание у металлов (например у железа)\*. Диаметр пор  $10^{-3}$  см также отвечает образцу, спрессованному, как обычно, из частиц размером  $\sim 10^{-2}$  см.

Проф. Френкель, сравнивая формулу (2) с опытными данными, принимает при температуре спекания  $\eta = 10^9$  и находит время полного спекания равным  $t_0 = 10^4$  сек для радиуса пор  $a_0 = 0,1$  см, т. е. 1 мм. Это явно не соответствует экспериментальным данным. Поры подобных размеров, которые получились бы при прессовании частиц радиуса  $\sim 1$  см, практически не уменьшаются при спекании. Кроме того, следует заметить, что значение  $\eta = 10^9$  соответствует по формуле проф. Френкеля коэффициенту самодиффузии  $D \sim 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/сек. Такое значение получится у железа при температурах  $\sim 200 - 300^\circ$  С, при которых спекание практически не идет. Расчет по формуле (2) приводит к резко завышенным, по сравнению с наблюдаемыми, скоростям спекания. Это означает, что фактически процесс вязкого течения, по Френкелю в практикуемых условиях не имеет места. Из сказанного, однако, не следует, что он вообще невозможен. В условиях, например, спекания под давлением в раскаленном состоянии не исключено «вязкое течение» под действием приложенных внешних сил. Несомненно также вязкое течение, когда в подвергаемом спеканию теле образуется жидкая фаза.

Следует указать сразу же на отличие кинетики изотермического спекания при диффузионном процессе от получающейся для «вязкого течения». В рассмотренной простейшей модели тела со сферической порой или многими сферическими порами одинакового радиуса

$$\mu = \mu_0 - \frac{6D\sigma\delta^3}{kTa^3_0} t, \quad (13)$$

что отличается от закономерности, описываемой формулой (6), постоянством скорости спекания во времени.

Температурная зависимость скорости спекания по (13) определяется, главным образом, зависимостью от температуры величины коэффициента

диффузии и дается формулой типа  $\sim \text{const} e^{-\frac{w}{kT}}$ . В отношении температурной зависимости скорости процесса формулы (2) и (6) дают результат, близкий к формулам (12) и (13), поскольку коэффициент текучести  $\frac{1}{\mu}$  зависит от температуры также по закону  $\sim \text{const} e^{-\frac{w_1}{kT}}$ .

\* С учетом искажений в кристаллической решетке у спрессованного порошка.

6. Для простоты изложения выше было приведено лишь весьма схематизированное описание хода процесса «диффузионного» спекания, основанное на рассмотрении идеализированного случая, когда достаточно большое тело содержит одну сферическую пору. Это описание годится и при наличии большого числа таких пор одинакового радиуса  $a_0$ , если они расположены друг от друга на расстояниях  $\rho_i \gg a_0$ .

Отметим также, что изложенные выше заключения относятся полностью к незамкнутым порам. Если в теле на какой-то внутренней поверхности имеется «полупора» или участок поверхности с малым радиусом кривизны  $a$ , то вблизи него равновесная концентрация «дырок» в кристаллической решетке тела повышена, согласно формуле (10), совершенно так же, как вблизи замкнутой поры. Следовательно, подобный участок представляет собой «источник дырок», диффундирующих к элементам поверхности с большим радиусом кривизны (особенно к наружной поверхности, являющейся выпуклой и потому имеющей пониженную равновесную концентрацию «дырок»).

В случае замкнутых пор возможность осуществления спекания ограничена, если поры заполнены газом. Дело в том, что когда тело граничит не с вакуумом, а с газом, находящимся под давлением  $p$ , равновесная концентрация «дырок» в кристаллической решетке понижена на величину

$$\Delta c = \frac{p r_c}{kT} \cdot c_0 \dots \quad (14)$$

Указанное понижение совершенно аналогично понижению давления насыщенного пара над раствором, и формула (14) соответствует известному закону Рауля.

Следовательно, возвращаясь к задаче о замкнутой сферической поре, будем иметь (когда она заполнена газом под давлением  $p_1$ ) вблизи нее равновесную концентрацию «дырок».

$$c'_a = c_0 \left( 1 + \frac{2\sigma}{a} \frac{\delta^3}{kT} - \frac{p_1 \delta^3}{kT} \right).$$

Вблизи же внешней поверхности тела, граничащей с газом при давлении  $p_0$

$$c'_0 = c_0 \left( 1 - \frac{p_0 \delta^3}{kT} \right).$$

Таким образом, разность равновесных концентраций

$$c'_a - c'_0 = c_0 \frac{\delta^3}{kT} \left[ \frac{2\sigma}{a} - (p_1 - p_0) \right]. \quad (15)$$

Пока давление газа на вогнутой поверхности поры  $p_1$  равно внешнему давлению  $p_0$ , спекание в атмосфере газа будет происходить так же, как в вакууме. Если же пора при прессовании оказалась замкнутой и давление газа в ней при нагревании тела до температуры спекания увеличено до  $np_0$ , а с уменьшением радиуса поры возрастает до  $p_1 = np_0 \frac{a_0^3}{a^3}$ , кинетика спекания будет определяться не уравнением (12), а более общим уравнением

$$\frac{da}{dt} = - \frac{2\sigma}{a^2} \cdot \frac{\delta^3}{kT} D \left[ 1 - \frac{p_0 (na_0^3 - a^3)}{2\sigma a^2} \right]. \quad (16)$$

Из уравнения (16), совершенно так же, как из уравнения (5), следует, что замкнутые поры будут спекаться только тогда, когда радиус кривизны их меньше определенной величины (при значениях констант, взятых в § 3 — если  $a_0 < 5 \cdot 10^{-4}$  см). Причем спекание прекратится при значении  $a = a_1$ , обращающем в нуль выражение, стоящее в правой части (16) (для  $a_0 = 10^{-4}$  см,  $a_1 = 0,5 \cdot 10^{-4}$  см при константах § 3).

Если же начальное значение  $a_0$  превышает критическое значение  $a_0$ , обращающее (при  $a = a_0$ ) правую часть уравнения (16) в нуль, должно иметь место не спекание, а, наоборот, увеличение объема пор, вплоть до достижения «равновесного» значения радиуса пор  $a = a_2$  (при вышеуказанных значениях констант, если  $a_0 = 10^{-2}$  см, получается  $a_2 = 4 \cdot 10^{-2}$  см).

В отношении поведения замкнутых пор диффузионный расчет спекания приводит к тому же результату, что и расчет в предположении вязкого течения.

Следующее уточнение, которое нужно ввести, касается возможности поверхностной диффузии «дырок» от незамкнутых пор к внешней поверхности тела. Так как коэффициент «поверхностной диффузии»  $D_1 > D$  (ибо энергия активации, необходимая для перехода в соседний узел решетки, на поверхности меньше), то этим путем спекание может идти уже при таких низких температурах, когда объемная диффузия практически не имеет места. Скорость спекания путем поверхностной диффузии качественно будет определяться формулой типа (11), в которой  $D$  заменено на  $D_1$ , а вместо равновесной объемной концентрации  $c_0$  должна фигурировать соответствующая ей равновесная поверхностная концентрация  $c_n$ . Если дополнительная энергия, обусловленная наличием «дырки» в объеме, есть  $u_0$ , а на поверхности  $u_n$  ( $u_0 > u_n > 0$ ), то по порядку величины

$$\frac{c_n}{c_0} = e^{-\frac{u_0 - u_n}{kT}}$$

Конечно, концентрация «адсорбированных» на поверхности «дырок» столь мала, что они не обнажают нижележащих слоев и, пока находятся в равновесии с объемными «дырками», не влияют на изменение размеров пор.

С повышением температуры концентрация «адсорбированных» на поверхности «дырок» становится относительно меньшей, и главную роль в явлении спекания должна играть диффузия через объем.

Далее нужно указать еще на один вывод, следующий из расчета кинетики диффузионного спекания. «Равномерное спекание», описанное выше, имеет место только пока размеры тела относительно невелики. В телах большого размера должно наблюдаться неравномерное спекание. Часть тела, прилегающая к внешней поверхности, будет спекаться быстрее («дырки» успеют продиффундировать из нее раньше). В очень больших телах спекание должно происходить так, что сперва вблизи поверхности возникнет совершенно спекшаяся (плотная) корка, которая дальше будет утолщаться.

Наконец, необходимо упомянуть о предшествующем спеканию процессе появления внутри тела, спрессованного из порошка, вогнутых поверхностей, обуславливающих возникновение градиентов концентраций «дырок». После прессования внутренние поверхности тела (участки поверхности зерен) могут являться в значительной части выпуклыми, но вблизи мест контакта зерен будут существовать и вогнутые участки внутренней поверхности с приближающимся к нулю радиусом кривиз-

ны. Около этих мест в теле сразу возникает весьма большое повышение равновесной концентрации «дырок», и, как только станет возможна диффузия (поверхностная или объемная), эти участки быстро «зарастут» атомами, которые продиффундируют с выпуклых участков поверхностей. Так как пути для диффузии на протяжении одной поры малы, этот процесс закончится когда еще никакого ощутимого изменения пористости тела не произойдет.

Каждая пора будет стремиться принять такую форму, чтобы не существовало разностей равновесных концентраций для всех точек ее поверхности. В случае изотропного тела такой формой будет сферическая. В кристаллическом теле пора примет форму некоторого полиэдра.

7. Как видно из предыдущих замечаний, спекание есть сложный процесс, могущий протекать различно в разных условиях.

Но сказанное выше еще не исчерпывает всех особенностей явления. Это видно из того, что скорость изотермического спекания в действительности отнюдь не остается постоянной, как этого требует схематизированный расчет по формуле (13), а уменьшается с течением времени.

Можно назвать несколько причин, вызывающих замедление спекания во времени.

а) Если тело содержит поры разного размера, то по мере окончания зарастания пор малого радиуса число «действующих» пор, обуславливающих ход усадки, будет уменьшаться.

б) Когда спекание идет путем поверхностной диффузии (имеются в виду открытые поры), в процессе самого спекания уменьшается «эффективная поверхность» для диффузии. Действительно, проведем в теле какую-нибудь плоскость и проследим за потоком атомов или «дырок», проходящих через эту плоскость при диффузии по поверхности открытых пор. Если в единице объема тела имеется  $N$  пор одинакового радиуса  $a$ , то плоскость пересечет поверхность пор вдоль многих линий, общая

длина которых (на  $1 \text{ см}^2$  в плоскости)  $\sim N^{\frac{2}{3}} a$ . Это — «эффективное сечение» для поверхностного спекания. Оно уменьшается вместе с  $a$ .

Представляется, что указанные две причины, хотя и имеют определенное значение, не являются основными. Повидимому, главную роль в замедлении спекания играет:

в) изменение коэффициента самодиффузии тела, идущее одновременно с процессом спекания. Частицы спрессованного порошка, особенно если прессование производилось под большим давлением, могут обладать сильно искаженной кристаллической решеткой, поскольку они претерпевают значительную пластическую деформацию. С искажением решетки связано повышение коэффициента самодиффузии, а также понижаются потенциальные барьеры для перехода атомов из одного узла решетки в другой.

Какое большое влияние может оказывать искажение решетки на скорость спекания, видно из следующего примера. Окись магния обычно подвергается спеканию при температурах порядка  $1500^\circ \text{C}$ . Но если взять углекислую соль  $\text{MgCO}_3$ , которая при нагревании до  $\sim 500^\circ \text{C}$  почти нацело разлагается, выделяя углекислоту, то, спрессовав ее при температуре  $\sim 600^\circ \text{C}$ , можно получить спекшееся тело с почти нулевой пористостью, обладающее фарфоровидным изломом [3]. Этот эффект обязан весьма высокой скорости спекания, которая получается у выделяющейся из карбоната в неравновесном состоянии «активной» окиси магния.

Известно далее, что скорость спекания заметно повышена у тела, нагретого до температуры фазового перехода, так как в этой температурной точке исходное состояние тела является неравновесным.

Искажения кристаллической решетки у спрессованных порошков пластичных металлов, повидимому, достаточно велики и могут обусловить повышение коэффициента самодиффузии в сотни и тысячи раз.

Но при температурах спекания диффузионным же путем идет «залечивание» кристаллической решетки, т. е. возвращение ее к состоянию термодинамического равновесия (так называемый «отдых»), в результате чего коэффициент самодиффузии падает, скорость спекания уменьшается.

Количественный учет этого эффекта труден, так как он требует знания картины искажений, получающихся в теле при деформации, вызванной прессованием.

При очень грубой схематизации, считая, что после деформации у части узлов решетки  $\xi$  потенциальный барьер снижен на величину  $\varepsilon$ , можно написать

$$D \sim (1 - \xi) e^{-\frac{w}{kT}} + \xi e^{-\frac{(w - \varepsilon)}{kT}} \sim D_0 [1 + \xi (e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1)].$$

С другой стороны, в процессе отдыха

$$d\xi = -A\xi e^{-\frac{(w - \varepsilon)}{kT}} dt = -A\xi D_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}} dt$$

и

$$\xi = \xi_0 e^{-AD_0' t} \quad (D_0' = D_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}).$$

Следовательно,

$$D = D_0 \sim (D_0' - D_0) \xi_0 e^{-AD_0' t}.$$

Однако даже качественная картина изменения коэффициента самодиффузии во времени, даваемая выписанным выражением, может оказаться неверной при наличии искажений разной величины.

#### Заключение

а) Спекание в твердой фазе представляет собой процесс зарастания внутренних пор тела путем диффузии атомов. Скорость этого процесса может быть оценена по порядку величины и согласуется с наблюдаемой.

б) Вопреки высказываемому иногда мнению, диффузионное зарастание пор в кристаллических телах отнюдь не совпадает с процессом «вязкого течения» [— при постоянном коэффициенте текучести, как у жидкости —; ср. (7) и (12)]. Оба указанных процесса обнаруживают разную скорость и подчиняются различным закономерностям.

в) На кинетику спекания оказывают большое влияние искажения кристаллической решетки, получающиеся, например, при прессовании порошков пластичных металлов. Начальная скорость спекания при наличии искажений решетки может быть очень сильно повышена. Наблюдаемое падение скорости изотермического спекания во времени, вероятно, вызывается, главным образом, уменьшением коэффициента самодиффузии, наступающим в результате «отдыха», т. е. снятия искажений решетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Френкель Я. И. Вязкое течение в кристаллических телах. ЖЭТФ, т. 16, вып. 1, стр. 29, 1946.

[2] Пинес Б. Я. О спекании (в твердой фазе). ЖТФ, 16, № 6, стр. 737, 1946.

[3] Дудавский И. Е., Куколев Г. В. и др. Получение огнеупоров путем прессования в раскаленном состоянии. Труды Укр. ин-та огнеупоров, вып. 46, 1940.

Сентябрь 1950 г.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. I.

Система Al — Be

А. И. Бублик и Б. Я. Пинес

1. Тонкие пленки чистых металлов (толщиной  $10^{-7} - 10^{-5}$  см) неоднократно были предметом электронографического определения структуры [1]. При этом во многих случаях обнаруживалось, что кристаллическая структура отличается от наблюдаемой в массивных образцах (например, наблюдалась гексагональная решетка Ni, изменение постоянных решетки  $\alpha$ -Fe, Cu и т. д. [2, 3, 4]). Не во всех случаях можно с уверенностью сказать, что наблюдавшаяся структура отвечает неравновесному состоянию пленки. Возможно, имеет место изменение условий равновесия для тонких слоев. Экспериментальной проверки этого, насколько нам известно, не производилось (ср. ниже).

С другой стороны, известно [5, 6], что при получении тонких пленок путем конденсации из пара образуется чрезвычайно мелкозернистая структура, если не подвергать пленки термообработке (или не осаждают на горячий экран), т. е. при указанном способе тонкие пленки заведомо находятся в состоянии более далеком от термодинамического равновесия, чем массивные образцы.

По электронографическому исследованию структуры сплавов опубликовано гораздо меньше работ, чем для чистых металлов. Можно назвать лишь две работы [7, 8], причем вопрос о соответствии структуры в тонких пленках равновесному состоянию сплава является иногда еще менее ясным, чем в случае чистых металлов.

Электронографическое исследование структуры сплавов может представлять интерес: а) для обнаружения возможных неравновесных состояний в тонких слоях, что могло бы дать сведения, способствующие осуществлению таких состояний и в массивных образцах, и б) в прикладном отношении для изучения фазовых равновесий, если состояние сплавов в тонких пленках отвечает термодинамическому равновесию, — в духе тех предложений, которые сделаны по данному вопросу С. А. Векшинским в его известной монографии [9].

Для осуществления указанных целей нами было предпринято электронографическое изучение нескольких двойных систем. В данном сообщении приводятся результаты исследования системы Al—Be.

2. Условия эксперимента. Исследование тонких пленок металлов и сплавов производилось на электронографе без магнитных линз. Общий вид сконструированного и выполненного в лаборатории прибора показан на рис. 1.

Источником электронов служит вольфрамовая нить диаметром 0,2 мм, согнутая в виде буквы V. Фокусирующий колпачок имеет форму

конуса с углом раствора  $135^\circ$ . В вершине угла конуса сделано отверстие  $\varnothing 0,5$  мм. Острый конец нити располагается в вершине конуса. Расстояние от нити до анода 8—10 мм. Центрировка и фокусировка электронного пучка осуществляется с помощью сиффона, управляемого тремя винтами.

Анодная часть представляет собой латунную трубу длиной 150 мм и  $\varnothing 40$  мм, в центре которой проходит трубка  $\varnothing 1$  мм. На концах трубки жестко укреплены центрированные диафрагмы  $\varnothing 0,1$  мм. Пространство между латунной трубой и внутренней трубкой соединяет катодную часть с вакуумной системой всего прибора.

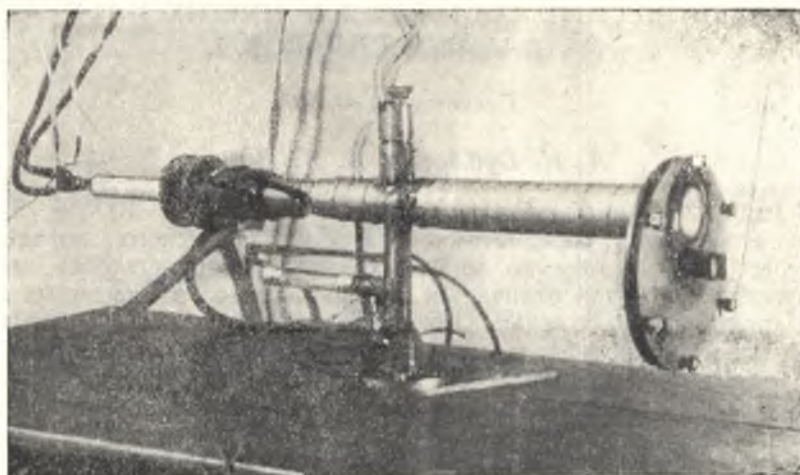


Рис. 1.

Такое устройство катодной и анодной части обеспечивает получение интенсивной дифракционной картины на экране при силе тока  $< 0,1$  ма. Диаметр центрального пучка на экране, находящемся на расстоянии 330 мм от образца, равен 0,6—0,8 мм.

Держатель образцов крепится с помощью двух шлифов, вращение которых позволяет получать дифракционную картину от различных точек образца, а также просматривать пять образцов без нарушения вакуума. Фотографическая камера рассчитана на получение четырех снимков после каждой зарядки.

Весь прибор заэкранирован от случайных и паразитных магнитных полей оболочкой из пермаллоя толщиной 0,2 мм.

Образцы тонких пленок металлов и сплавов, подвергавшиеся исследованию, вводились в электронограф без подложки. Приготавливались они следующим образом: в испарительной установке на стеклянную или слюдяную подложку испарялся сначала промежуточный слой растворяющегося в воде вещества ( $\text{NaCl}$  или  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), затем металл или сплав. Наличие промежуточного слоя позволяет легко отделять в сосуде с водой металлическую пленку от подложки. Приготовленные таким образом пленки вылавливались держателями образца (пластинки с отверстиями  $\varnothing 0,5$ —1 мм), просушивались и помещались в электронографе. При указанной технике пленки толщиной  $\sim 10^{-7}$  см во время просушки часто лопались. Такие пленки удавалось сохранить после отделения от подложки вылавливанием не в воде, а в растворе спирт—вода.

Определение толщины пленок и концентрации компонент в них (для случая изготовления пленок сплавов) производилось расчетным путем по формулам, приведенным у С. А. Векшинского. Для испарения употреблялись заранее взвешенные малые крупинки металлов, располагавшиеся на весьма большом по сравнению с их размерами расстоянии от экрана, так что практически имелся испаритель в виде «точечного» источника.

3. Результаты электронографического исследования. Тонкие пленки чистого Al, полученные испарением, в наших условиях всегда обнаруживали четкую интерференционную картину при электронографическом исследовании. Получалась система тонких линий, отвечающих гранецентрированной кубической решетке независимо от толщины пленки (в интервале толщин  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  см) (рис. 2).

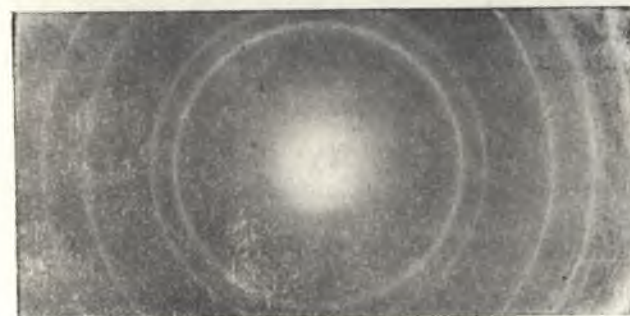


Рис. 2.

Тонкие пленки чистого Be при первых исследованиях оказывались имеющими различную структуру, даже если тщательно соблюдались одинаковые условия конденсации.

Вопрос о структуре этих пленок разъяснился, когда был подвергнут исследованию образец «клинообразной» формы, имевший переменную толщину от  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  см.\*

В наиболее тонком слое ( $1$ — $2 \cdot 10^{-7}$  см) электронограмма соответствовала  $\beta$ -модификации Be, которая до настоящего времени была известна лишь в сплавах [10], а у чистого Be иногда наблюдалась при температурах выше  $500$ — $550^\circ$ . Линии электронограммы размыты, так что кристаллики очень мелкодисперсны. С увеличением толщины до  $4$ — $5 \cdot 10^{-7}$  см на электронограмме появились, наряду с линиями  $\beta$ —Be, также весьма размытые линии  $\alpha$ —Be. При толщине  $\sim 7$ — $8 \cdot 10^{-7}$  см линии  $\alpha$  и  $\beta$ -модификаций Be оказались более тонкими (размер кристалликов увеличился) и, кроме того, относительная интенсивность линий  $\alpha$ —Be заметно увеличилась. При толщине пленки  $\sim 10^{-6}$  см на электронограмме практически наблюдались только линии  $\alpha$ —Be (рис. 3). Таким образом, кристаллическая структура в тонких пленках Be оказывается зависящей от толщины (при толщинах меньших  $10^{-6}$  см).

В связи с обнаруженной зависимостью структуры Be пленок от толщины, исследование структуры пленок сплавов Al—Be производилось нами также при разной толщине.

Толстые пленки сплавов Al—Be (толщиной порядка  $10^{-6}$  см) обнаруживают структуру, в первом приближении соответствующую

\* Электронограммы, полученные от различных точек этого образца, к сожалению, оказались недостаточно контрастными для репродукции.

равновесной диаграмме системы. Как известно, Al и Be весьма мало растворимы друг в друге, и массивные равновесные сплавы представляют смесь двух фаз, являющихся слабыми растворами, мало отличающимися по структуре от чистых компонент. На рис. 4 показана электро-



Рис. 3.

нограмма пленки сплава с 30—35% Be (толщина пленки  $\sim 10^{-6}$  см.) На электронограмме хорошо различаются линии, соответствующие гранцентрированной кубической решетке Al, отчетливо видны и линии  $\alpha$ -Be; на электронограмме сплава Al с 4—5% Be последние

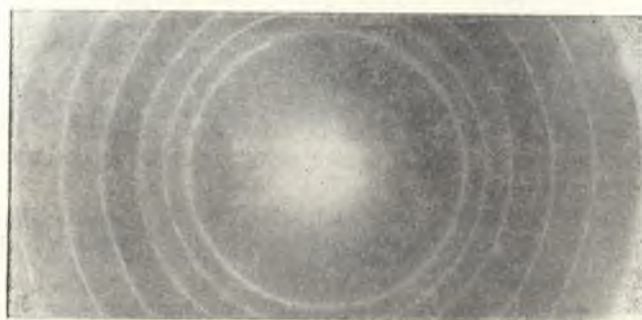


Рис. 4.

линии незаметны, что может отвечать повышенной растворимости Be в тонких пленках Al сравнительно с массивными образцами. Заметим, что для получения электронограмм, отвечающих равновесию, испарение компонент должно производиться одновременно (при осаждении на холодный конденсатор, находящийся при комнатной температуре). На рис. 5 приводится электронограмма сплава с содержанием 30—35% Be, где осаждение велось поочередно: сперва был осажден Al, а затем Be. На электронограмме видны ясные интерференции, отвечающие решетке Al, и лишь широкая размытая полоса на месте сильнейшей линии  $\alpha$ -Be. После нагревания указанного сплава до температуры 400° (выдержка 30 мин.) получилась электронограмма, приведенная на рис. 4, отвечающая равновесному состоянию сплава.

Когда пленки сплавов имеют толщину меньшую, чем  $10^{-6}$  см, соответствие структуры пленки равновесной диаграмме нарушается.

Выше уже указывалось, что чистый Al практически независимо от толщины пленки обнаруживает нормальную электронографическую картину.

Однако, если получать сплавы в виде пленки толщиной  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см, то достаточно прибавить к Al несколько процентов Be (3—4% Be), чтобы весьма существенно изменить наблюдаемую электронографическую структуру. Вместо тонких линий на электронограмме получаются ши-

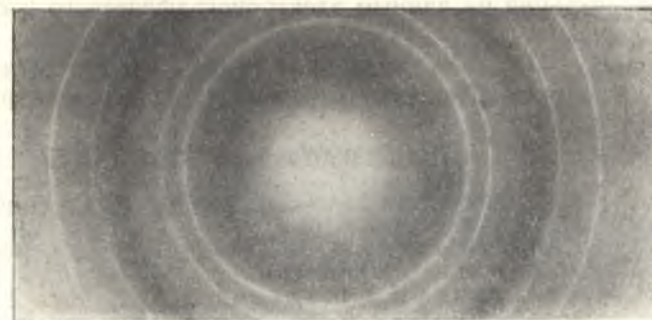


Рис. 5.

рокие диффузные кольца, которые соответствуют «аморфному» состоянию сплава (см. рис. 6).

Пленки сплавов Al—Be при толщине порядка нескольких единиц  $\times 10^{-7}$  см получаются аморфными почти при всех концентрациях, за



Рис. 6.

исключением узких интервалов, примыкающих к чистым компонентам. Нагревание таких пленок до температуры 300—350° не приводит к изменению наблюдаемой картины на электронограмме. Таким образом, «аморфное» состояние в этих пленках обладает некоторой устойчивостью.

В заключение заметим, что «аморфное» строение пленок сплавов Al—Be отмечено также в работе Кэя[11], однако этот автор не указывает на связь структуры с толщиной пленок. Упомянем также, что нами аморфная структура пленок сплавов Al—Be наблюдалась еще в 1949 г., не только до получения журнала, в котором опубликована статья Кэя, но и до даты поступления его статьи в редакцию.

#### Выводы

1. Тонкие пленки бериллия, полученные испарением и конденсацией, обладают кристаллической структурой, зависящей от толщины. При толщине  $1-2 \cdot 10^{-6}$  см бериллий получается в  $\beta$ -фазе, при толщине



$> 10^{-6}$  см в  $\alpha$ -фазе. При промежуточных толщинах получается смесь  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз.

2. Сплавы Al и Be также обладают структурой, зависящей от толщины пленок. При толщинах  $2-3 \cdot 10^{-7}$  см эти сплавы почти во всем интервале концентраций по данным электронографического исследования являются аморфными.

При толщинах  $\sim 10^{-6}$  см указанные сплавы кристалличны и имеют структуру, в первом приближении отвечающую диаграмме равновесия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пинскер З. Г. Дифракция электронов. Изд. АН СССР, 1949.  
 [2] Thompson G. P. Nature 123, 192, 1929.  
 [3] Данков П. Д. и Шишаков Н. А. ДАН СССР, 24, 554, 1939.  
 [4] Шишаков Н. А. ЖЭТФ, 10, 1450, 1940.  
 [5] Ген М. И., Зельманов И. и Шальников А. И. Phys. Z. Sowjetunion 4, 825 1933.  
 [6] Уманский М. М. и Крылов В. А. ЖЭТФ, 6, 691, 1936.  
 [7] Эфендиев Г. А. ЖТФ, 18, 1159, 1948.  
 [8] Voettcher, A. Zs. f. angew. Phys., 2, 193, 1950.  
 [9] Векшанский С. А. Новый метод металлографического изучения сплавов. ОГИЗ, 1944.  
 [10] Sidhu S. S. and Henry C. O. Journ. Appl. Phys. 21, 10, 1950.  
 [11] Kaye Journ. Appl. Phys., 20, 12, 1949.

Ноябрь 1950 г.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ. II.

### Модификация ванадия, обладающая кубической гранцентрированной решеткой

А. И. Бублик и Б. Я. Пинес

1. В предыдущем сообщении [1] уже указывалось, что в очень тонких пленках (толщиной  $10^{-6} - 10^{-7}$  см) наблюдаются структуры металлов и сплавов, не отвечающие равновесию, имеющему место в массивных образцах. Так, бериллий наблюдается в  $\beta$ -модификации, а сплавы Al — Be оказываются «аморфными» и при электронографическом исследовании дают интерференционную картину, состоящую из двух широких диффузных колец.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования структуры металлического ванадия в тонких слоях.



Рис. 1.

Пленки получались испарением в вакууме заранее взвешенных кусочков и подвергались электронографическому исследованию без подложки. Техника изготовления образцов такая же, как описано в предыдущем сообщении для случая пленок сплава Al — Be. Исследование структуры велось с помощью электронографа, сконструированного и выполненного в нашей лаборатории. Конструкция этого прибора также описана в предыдущем сообщении.

2. Приводим здесь данные об исследовании структуры пленки, имевшей расчетную толщину  $7-8 \cdot 10^{-7}$  см. Образец осаждался на холодную подложку с подслоем NaCl.

На электронограмме образца в исходном состоянии (после осаждения) никаких дифракционных эффектов не заметно. На рис. 1 приводится электронограмма того же образца после нагревания до температуры  $\sim 150^\circ\text{C}$  в продолжение 25 мин. На этой электронограмме стало

заметным образовавшееся «диффузное» интерференционное кольцо. После нагревания того же образца при температуре  $\sim 250^\circ\text{C}$  на протяжении приблизительно 25 минут на электронограмме появилась хотя и не ярко выраженная дифференциация диффузного кольца; разделение его на более узкие кольца, каждое из которых является пока еще размытым. Лишь после нагревания при температуре  $350^\circ\text{C}$  (выдержка 25 мин.) образец обнаружил при электронографическом исследовании четкую дифракционную картину (рис. 2) с ясно выраженными линиями, отвечающими кубической гранецентрированной решетке с постоянной  $a_0 = 3,82 \text{ \AA}$ .

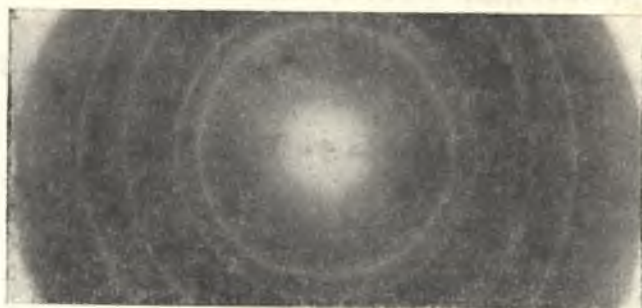


Рис. 2.

Как известно [2], в нормальном состоянии в массивных образцах ванадия обладает кубической объемноцентрированной решеткой. Таким образом, кристаллическая структура тонкой пленки в данном случае оказывается отличной от структуры массивного образца, причем обнаруживается модификация, которая, насколько нам известно, до сих пор не была установлена для ванадия ни в чистом виде, ни в сплавах.

3. Для выяснения вопроса об устойчивости кубических гранецентрированной модификации ванадия были предприняты опыты по электроно-

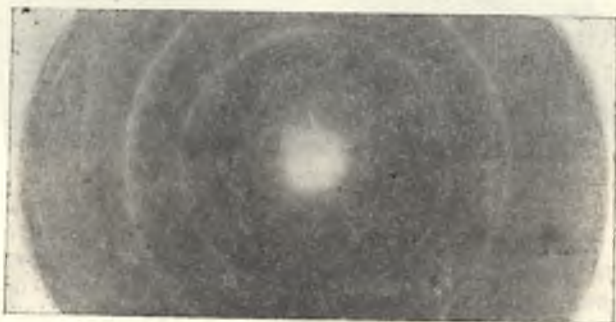


Рис. 3.

графическому исследованию структуры при дальнейшем нагревании образца. На электронограмме того же образца после нагревания при температуре  $450^\circ$  (выдержка 30 мин.) четкая дифракционная картина, наблюдавшаяся ранее (рис. 2), исчезла. Интерференционные линии размылись и слились. Образовались широкие диффузные кольца. После следующего нагревания при температуре  $550^\circ$  (выдержка 30 мин.) при электронографическом исследовании выяснено дальнейшее изменение структуры (рис. 3): частично восстановились тонкие дифракционные

линии, но положение их соответствует не кубической гранецентрированной, а нормальной объемноцентрированной кубической решетке ванадия. При этом частично сохранились эффекты диффузного рассеяния.

Таким образом, выясняется, что гранецентрированная кубическая решетка ванадия и в тонких пленках является не вполне устойчивой и при нагревании до температуры  $\sim 550^\circ$  постепенно переходит в объемноцентрированную кубическую решетку.

Описанные здесь явления структурных превращений наблюдались и на других образцах. Заметим прежде всего, что при осаждении на подогретую подложку обнаруживается структура, совпадающая с той, которую имеет образец, осажденный при комнатной температуре и затем нагретый до той же температуры\*.

В нескольких случаях проверялась устойчивость пленок, имевших структуру гранецентрированной кубической решетки при длительной выдержке при комнатной температуре. У одной пленки кубическая гранецентрированная структура сохранялась на протяжении двух дней (после чего наступал переход в решетку объемноцентрированного куба). Другая пленка на протяжении 12 дней сохранялась со структурой кубической гранецентрированной решетки. Возможно, что эти отличия связаны с разной толщиной пленок, которая, к сожалению, в указанных случаях не определялась.

4. В заключение следует заметить, что наблюдавшаяся аномальная кристаллическая структура ванадия в тонких пленках частично может быть обусловлена наличием примесей. Имевшийся в нашем распоряжении ванадий — алюмотермического происхождения, т. е. мог содержать 2—3% Al. При получении пленки вводившаяся в прибор крупинка испарялась нацело, т. е. среднее содержание примесей в пленке практически не могло отличаться от содержавшегося в образце. Однако в связи с различной скоростью испарения, например Al (и других примесей) и ванадия, можно ожидать изменения распределения примесей по толщине после осаждения на холодную подложку. При нагревании образца концентрация примесей должна выравниваться. Не исключено, что эффекты структурных превращений, наблюдавшиеся в пленке ванадия, связаны и с изменением распределения примесей. Но так или иначе, в условиях тонкой пленки, полученной осаждением на холодный конденсатор и дальнейшим подогревом или непосредственно на подогретый конденсатор, наблюдается неустойчивая и неизвестная в массивных образцах кубическая гранецентрированная модификация ванадия.

\* \* \*

Дальнейшие опыты показали, что в пленках толщиной  $> 7-8 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  ванадий всегда получается в кубической объемноцентрированной модификации; при толщинах  $< 6-7 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  обнаруживается кубическая гранецентрированная решетка.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. И. Бублик и Б. Я. Пинес. Ученые записки ХГУ, т. XXXVI, 1951.  
[2] Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, стр. 287, 1950.

10 января 1951 г.

\* При осаждении на нагретую подложку применялся подслон не NaCl, а  $\text{MgSO}_4$  наносившийся также испарением (в связи с заметным реиспарением NaCl при повышенных температурах).

### ОСТРОФОКУСНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ТРУБКИ С РЕГУЛИРУЕМЫМ РАЗМЕРОМ ФОКАЛЬНОГО ПЯТНА

*В. С. Коган и Б. Я. Пинес*

Острофокусные рентгеновские трубки для структурного анализа, описанные в работе В. Д. Безверхова и одного из авторов настоящей заметки [1, 2], отличаются двумя особенностями: а) наличием «фокусирующих» электродов, рассчитанных на создание поля, компенсирующего электростатическое расталкивание электронов, и б) выпуском пучка рентгеновых лучей в направлении, противоположном катодному пучку.

Необходимость одновременного использования обоих указанных условий для успешной работы острофокусной трубки была подробно выяснена ранее [1, 2].

Применяемые в этих трубках для получения острого фокуса, электроды лишь приближенно отвечают условиям фокусирования. Используется форма электродов, отвечающая параллельному катодному пучку, т. е. катод в форме конуса с углом раствора  $135^\circ$  и анод выпуклой расчетной формы, помещаемый на заданном расстоянии от катода. Пучок электронов от накаливаемой нити впускается через небольшое отверстие в вершине конуса катода.

Однако опыт показал, что, регулируя положение нити относительно конуса катода, можно получать сходящийся катодный пучок, образующий на поверхности анода фокальное пятно меньших размеров, чем проектируемый участок нити. Размеры фокального пятна зависят также от расстояния анод—катод, но более слабо, чем от расстояния нить—катод.

Эксплуатация острофокусных трубок на протяжении нескольких лет позволила установить, что достигавшаяся ранее площадь фокального пятна ( $\sim 0,1 \text{ мм}^2$ ) не является предельно малой и что в осуществлявшихся конструкциях можно получать еще более острый фокус при соответствующей установке нити относительно катода (если взято надлежащее расстояние анод—катод и ширина отверстия в вершине конуса катода незначительно превышает диаметр нити). Таким образом, оказалось, что важнейшим условием получения возможно более острого фокуса является точная установка нити. Однако неконтролируемое расширение нити при ее нагревании не дает возможности произвести требуемую установку заранее.

Ниже описывается конструкция острофокусной рентгеновской трубки, у которой сохранены основные описанные выше особенности и вместе с тем предусмотрена возможность производить регулировку положения нити в работающей трубке и подбирать оптимальное расстояние нить—катод по размерам фокального пятна или непосредственно по яркости пучка.

Устройство трубки показано на рис. 1.

Фокусирующий конус крепится к корпусу катода через сильфон и удерживается в заданном положении с помощью кольца, навинчивающегося на корпус. Поворачивая кольцо, можно приближать или удалять нить от конуса. На кольце нанесены деления, позволяющие отсчитывать положение нити с точностью до 0,05 мм. Поскольку регулировка положения нити при указанном устройстве производится когда трубка включена (и испускает пучок рентгеновых лучей), тепловое смещение нити автоматически учтено. Достигаемая оптимальная фокусировка оказывается несколько зависящей от расстояния анод—катод. Однако небольшие изменения последнего расстояния (на 0,1—0,2 мм) по сравнению с наилучшим (расчетным) практически не меняют фокусировки. Поэтому положение анода не нуждается в регулировке при работающей трубке и может быть с достаточной точностью установлено заранее.

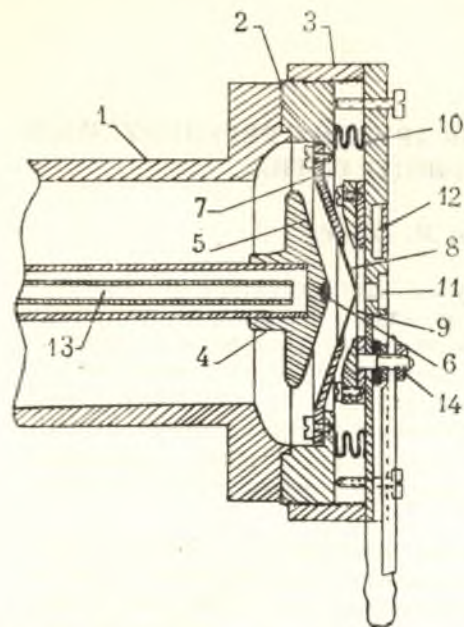


Рис. 1. Схематический чертеж трубки с регулируемым фокусом.

1—корпус трубки; 2—плоский шлиф; 3—регулирующая гайка; 4—анод; 5—фокусирующая анодная поверхность; 6—рабочая часть анода; 7—фокусирующий катодный конус; 8—никелевый колпачок; 9—нить накала; 10—сильфон; 11—окошко; 12—охлаждение катодной части; 13—охлаждение анода; 14—электрод.

лезный или хромовый анод, сила тока должна быть уменьшена до 1 миллиампера\*.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Д. Безверхий и Б. Я. Пинес. ЖТФ, № 11, 1947.

[2] Б. Я. Пинес. Труды Всесоюзн. совещ. по прим. рентг. лучей. Изд. Ланитомаш, Машгиз, 1949.

Декабрь 1950 г.

\* Примечание при корректуре.

Упомянутые в тексте размеры фокальных пятен были получены при нити накала диам. 0,3 мм и отверстия в вершине конуса катода:  $1 \times 2$  мм.

Путем использования нити накала диам. 0,15 мм и круглого отверстия в катоде диам. 0,5—0,6 мм в дальнейшем удалось с помощью описанной трубки получить фокальные пятна площадью 0,005 мм<sup>2</sup> (—линейный размер  $l \sim 0,07$  мм; величина определялась по изображению в камер-обскуре с диам. щели  $\sim 0,04$ —0,05 мм; поправка на диаметр щели не вводилась).

Удельная мощность  $l$  площади фокального пятна превышает при этом 5 киловатт/мм<sup>2</sup> (напряжение 50 киловольт; сила тока — 0,5 миллиампера). Аналогичные фокальные пятна были получены на такой трубке также А. И. Бублик.

Приведенные результаты были доложены на Всесоюзном рентгеновском совещании, состоявшемся 25—26 января 1951 г. в г. Харькове.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТАНТАЛА ПРИ НАСЫЩЕНИИ ЕГО ВОДОРОДОМ

В. И. Хоткевич, Д. Л. Дун

Проведено рентгенографическое исследование структуры тантала при насыщении его водородом. Полученные результаты сопоставлены с данными по влиянию насыщения водородом на сверхпроводимость тантала.

Показано, что по мере увеличения содержания водорода постоянная решетки тантала в  $\alpha$ -фазе возрастает и образец постепенно утрачивает сверхпроводящие свойства. Дальнейшее насыщение ведет к появлению тетрагональной решетки ( $\gamma$ -фаза), не обладающей сверхпроводимостью.

§ 1. В 1949 г. Голик, Лазарев и Хоткевич [1] провели исследования сверхпроводимости системы Та—Н, показавшие, что по мере насыщения тантала водородом сверхпроводящие свойства его изменяются коренным образом. В частности, интервал сверхпроводящего перехода в этой системе непрерывно возрастает с увеличением концентрации водорода, расширяясь в сторону низких температур, так что при некотором насыщении образец полностью утрачивает сверхпроводящие свойства.

В связи с этим представляло интерес выяснить, не связаны ли изменения сверхпроводящих свойств тантала со структурными изменениями, происходящими при поглощении водорода.

§ 2. Для получения образцов, так же как и в работе [1], применялся электролитический метод насыщения. Танталовая пластинка толщиной 0,2 мм являлась катодом электролитической ванны с дистиллированной, слегка подщелоченной водой. Анодом служила платиновая проволока.

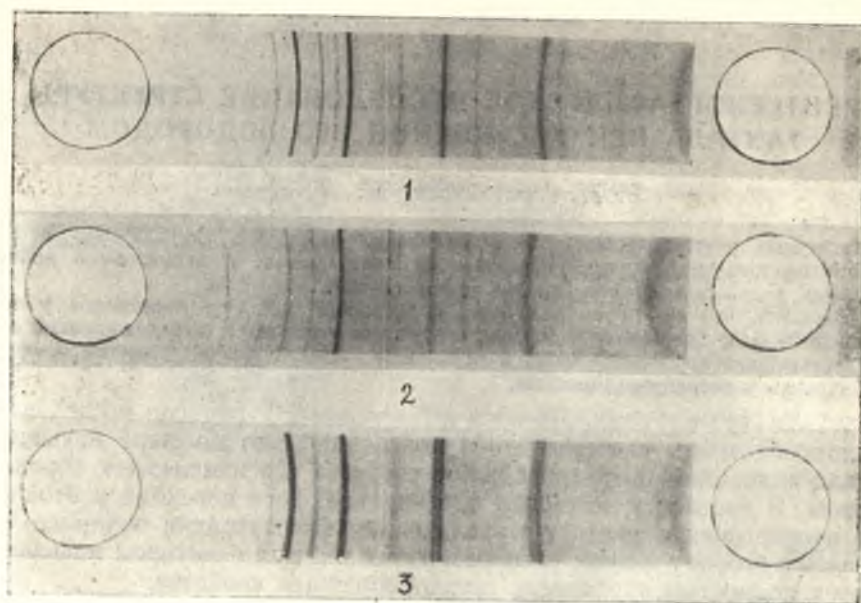
Непосредственно после насыщения образец подвергался рентгенографическому исследованию. Съёмка производилась на острофокусной трубке с медным антикатодом [2]. Для получения рентгенограмм применялся метод съёмки от шлифа в обычной цилиндрической камере. Методика позволяла получить серию рентгенограмм от одного и того же образца по мере насыщения его водородом. При съёмке особое внимание обращалось на тщательность юстировки образца. При расчёте рентгенограмм вводилась поправка на усадку пленки, определявшаяся по эффективному диаметру (разрез пленки приходился на область углов  $\vartheta = 45^\circ$ ).

Рентгенограммы образцов с различной степенью насыщения приводятся на рис. 1, 2, 3.

§ 3. Последовательное насыщение тантала водородом ведет вначале к постепенному увеличению постоянной решетки  $a$  при сохранении типа ( $\alpha$ -фаза, объемноцентрированный куб). Качественно это согласуется с результатами Хэгга [3]. Однако область существования  $\alpha$ -фазы по нашим данным простирается до больших значений  $a$ . Максимальный наблюдаемый Хэггом параметр  $\alpha$ -фазы  $a = 3,354 \text{ \AA}$ , нами же наблюдалось значение  $a = 3,393 \text{ \AA}$ .

При дальнейшем насыщении тантала водородом Хэгг наблюдал образование  $\beta$ -фазы, в которой атомы металла располагаются соответственно гексагональной решетке с плотной упаковкой.

По нашим данным непосредственно за  $\alpha$ -фазой образуется двухфазная область  $\alpha + \gamma$ . При дальнейшем насыщении линии  $\alpha$ -фазы слабеют, и при максимальном содержании водорода образец состоял целиком из



кристаллов  $\gamma$ -фазы (тетрагональная решетка). Максимальные полученные значения постоянных решетки  $\gamma$ -фазы  $a = 3,391 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,434 \text{ \AA}$ .

В нижеприводимой таблице показаны данные для одного из образцов при различном содержании водорода.

Тип решетки	$a$	$c$	Количество водорода, выделенное на образец при электролизе в $\text{мг/см}^2$
Кубич. объемноцентрированная . . .	3,298	—	0
" . . . . .	3,323	—	4,1
" . . . . .	3,341	—	12,7
" . . . . .	3,393	—	15,5
Тетрагональная . . . . .	3,340	3,407	26,4
" . . . . .	3,391	3,434	> 30,0

Следует отметить, что получаемые таким способом образцы Ta—H находятся в неравновесном, хотя и устойчивом состоянии\*.

Несмотря на то, что при электролизе образец всегда был полностью погружен в электролит, концентрация водорода в различных участках его была различной. Так, средняя часть одного из образцов имела кубическую решетку, а нижняя — тетрагональную.

\* Три рентгенограммы, полученные от одного и того же образца через 30 минут, через сутки и через неделю после насыщения, не обнаруживают никаких изменений.

§ 4. Как указано в работе [1], заметное изменение критической температуры и величины интервала сверхпроводящего перехода происходит при условии выделения на образце 0,10—0,15 мг водорода ( $2\text{—}3 \text{ мг/см}^2$ ). При выделении на образце 0,3—0,4 мг ( $7\text{—}8 \text{ мг/см}^2$ ) водорода сверхпроводящие свойства тантала исчезают.

Сопоставление этих результатов с вышеприведенными рентгенографическими данными приводят к заключению, что исчезновение сверхпроводящих свойств тантала наступает по мере увеличения постоянной решетки в области  $\alpha$ -фазы.  $\gamma$ -фаза, по видимому, является не сверхпроводящей.

Отметим, что использование в качестве критерия степени насыщения образца количества выделенного на нем водорода представляет приближенную характеристику. Однако проведенная в Физико-техническом институте АН УССР проверка сверхпроводящих свойств двух образцов с различной степенью насыщения подтвердила выводы, сделанные на основе рентгеноструктурных данных. В этих опытах образец, частично утративший сверхпроводящие свойства (количество выделенного водорода  $\approx 6 \text{ мг/см}^2$ ), имел решетку объемноцентрированного куба с увеличенным параметром. Образец с полной потерей сверхпроводимости (количество выделенного водорода  $> 30 \text{ мг/см}^2$ ) состоял из смеси двух фаз — кубической объемноцентрированной и тетрагональной.

Приведенные результаты наших исследований согласуются с данными статьи [1], которая стала нам известна после выполнения настоящей работы.

\* \* \*

В заключение выражаем благодарность проф. Б. Я. Пинесу за внимание к работе и ряд ценных советов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голик, Лазарев и Хоткевич. ЖЭТФ, 19, 3, 1949.
- [2] Безверхий и Пинес. ЖТФ, 17, 1341, 1947.
- [3] Hägg. Zs. Phys. Chem. 11, 433, 1930.
- [4] Horn, Ziegler. J. Am. Chem. Soc. 69, 2762, 1948.

Май 1950 г.

## О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ ЖИДКИХ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ

Я. Е. Гегузин

Задача настоящей заметки — указать на некоторые закономерности изменения поверхностного натяжения с температурой в жидких двойных металлических сплавах, вытекающие из измерений Ю. А. Клячко и Л. Л. Кунина [1] над системами свинец — олово, висмут — олово и свинец — висмут.

Данные указанных авторов представлены на выполненных нами рис. 1, 2, 3, позволяющих лучше усмотреть имеющиеся зависимости.

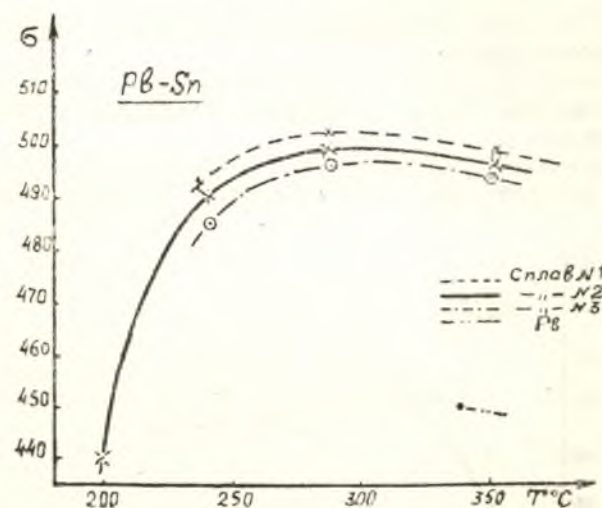


Рис. 1.

Построенные нами графики позволили установить следующие, общие для всех исследованных сплавов, особенности кривых зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от температуры  $T$ .

1. Поверхностное натяжение эвтектических сплавов в непосредственной близости температуры плавления мало отличается от поверхностного натяжения компоненты, имеющей меньшее поверхностное натяжение.

2. Кривые зависимости  $\sigma = \varphi(T)$  для сплавов разной концентрации проходят параллельно одна другой; при этом, чем сплав богаче компонентой с большим поверхностным натяжением, тем больше поверхностное натяжение сплава при данной температуре.

3. Максимуму кривой  $\sigma = \varphi(T)$  предшествует быстрый рост. За максимумом следует медленное уменьшение  $\sigma$  с ростом температуры, сходное с наблюдаемым для простых жидкостей [2].

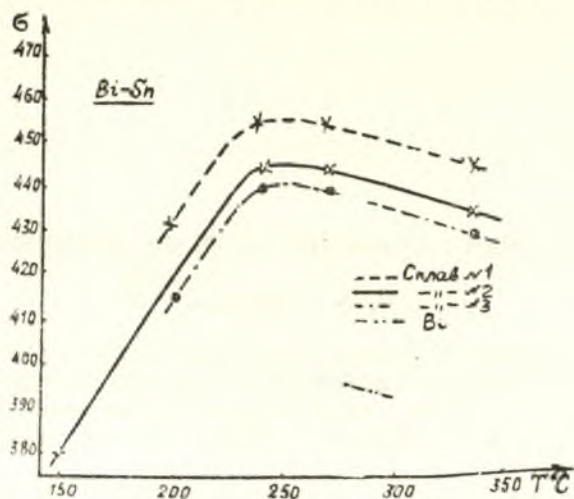


Рис. 2.

Совокупность этих особенностей естественно объясняется в следующих предположениях:

а) Поверхность расплава в непосредственной близости от температуры плавления обогащена компонентом, имеющей меньшее поверхностное натяжение.

б) С повышением температуры в поверхностном слое расплава увеличивается концентрация компоненты с большим поверхностным натяжением.

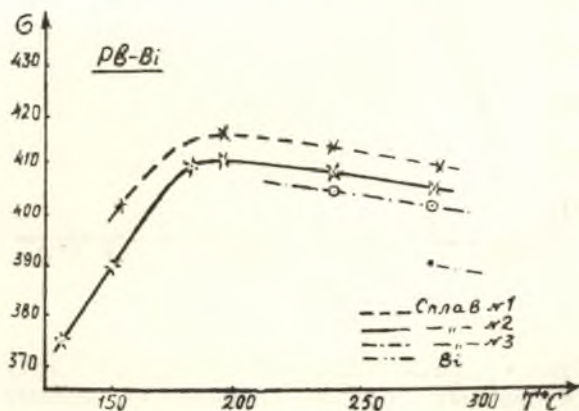


Рис. 3.

в) При достижении температуры, отвечающей максимуму  $\sigma = \varphi(T)$ , становится малоощутимым изменение состава поверхностного слоя и начинается падение поверхностного натяжения с температурой, как у простых жидкостей.

Приведенные на рис. 1, 2, 3 кривые, отвечающие монотонно возрастающим концентрациям, показывают, что  $\sigma$  монотонно меняется

с концентрацией вблизи эвтектического состава. Производная  $\frac{d\sigma}{dc}$  при  $T = \text{const}$  для сплавов эвтектической концентрации отнюдь не обращается в нуль. Следовательно, предположение о том, что «в эвтектических сплавах нет адсорбции поверхностно активного компонента» [1] не согласуется с опытными данными, как и предположение об особой, специфической структуре поверхностного слоя эвтектического сплава с присущим ей минимальным поверхностным натяжением [1].

Отметим также, что полученные Ю. А. Клячко и Л. Л. Куниным значения  $\sigma = \sigma_{max}$  в первом приближении совпадают с вычисленными по формуле

$$\sigma_{max} = C_A \sigma_A + C_B \sigma_B,$$

где  $C_A$  и  $C_B$  — атомные концентрации компонент сплава (в объеме), а  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  — соответственно поверхностные натяжения компонент сплава. (При вычислении  $\sigma_{max}$  температурная зависимость  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  не учтена).

Экспериментально определенные значения  $\sigma_{max}$  и вычисленные по указанной формуле сведены в нижеприведенной таблице.

	Сплав	$C_A$	$C_B$	$\sigma_{max}$ (эксперим.)	$\sigma_{max}$ (вычислен.)
Свинец—олово . . . . .	№ 1	0,20	0,80	504	512
	№ 2	0,25	0,74	502	506,7
	№ 3	0,37	0,63	498	499
Висмут—олово . . . . .	№ 1	0,63	0,37	460	477
	№ 2	0,55	0,45	445	466
	№ 3	0,48	0,52	443	455
Свинец—висмут . . . . .	№ 1	0,50	0,50	418	422
	№ 2	0,43	0,57	410	406,4

## ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Клячко Ю. А., Куни Л. Л. ДАН СССР, т. 64, № 1, стр. 85.  
[2]. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Изд. АН СССР, 1945.

Апрель 1950 г.

СИЛЬНЫЙ ИЗГИБ ТОНКИХ НЕОДНОРОДНЫХ  
 АНИЗОТРОПНЫХ ПЛАСТИН

Т. И. Кононенко

В настоящей работе рассматривается сильный изгиб тонких анизотропных пластин для общего случая неоднородной пластинки, когда модули упругости являются функциями координат. Простейшим примером неоднородных пластин является многослойная пластинка, у которой модули меняются по толщине. Система уравнений для сильного изгиба пластин в работе получается из общего вариационного принципа Гамильтона — Остроградского для сплошной среды. Это позволяет наряду с уравнениями получить естественно граничные условия и рассмотреть без каких-либо дополнительных предположений случай неоднородных пластин. Полученные результаты могут быть также использованы при рассмотрении пластин переменной толщины.

Пусть тонкая неоднородная анизотропная пластинка толщины  $h$  находится под действием поперечных сил  $\bar{p}$  ( $p_1 = p_2 = 0, p_3 = p(x_1, x_2)$ ), отнесенных к единице площади поверхности пластинки. Система координат выбрана так, что плоскость  $x_1, x_2$  совпадает со средней плоскостью пластинки в недеформированном состоянии, а ось  $x_3$  направлена вниз.

Пусть анизотропный материал пластинки имеет в каждой точке плоскость симметрии, параллельную средней плоскости. В этом случае в выражениях обобщенного закона Гука

$$p_{ik} = \lambda_{iklm} u_{lm}, \quad u_{ik} = s_{iklm} p_{lm} \quad (i, k, l, m = 1, 2, 3) \quad (1)$$

где  $p_{ik}$  — компоненты тензора напряжений,  $u_{ik}$  — компоненты тензора деформаций обращаются в нули компоненты тензора модулей упругости  $\lambda_{iklm}(x_1, x_2, x_3)$  и тензора коэффициентов упругости  $s_{iklm}(x_1, x_2, x_3)$ , содержащие индекс 3 нечетное число раз. В выражениях (1) и в дальнейшем по повторным индексам, как обычно, подразумевается суммирование.

Тензор конечных деформаций в рассматриваемом приближении имеет вид

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) \quad (i, k = 1, 2, 3) \quad (2)$$

Здесь  $u_i(x_1, x_2, x_3)$  — компоненты вектора смещений произвольной точки,  $\psi(x_1, x_2)$  — смещение в направлении оси  $x_3$  точек средней поверхности. Полагая, как обычно, для тонких пластин  $p_{13} = p_{23} = p_{33} = 0$ , получим из соотношений (1)



$$2u_{13} = \frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} = 0, \quad 2u_{23} = \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} = 0.$$

В этих выражениях с достаточной точностью можно положить  $u_3 = \psi$ . Тогда

$$u_i = -x_3 \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + u_i^0(x_1, x_2), \quad (i = 1, 2), \quad (3)$$

где  $u_i^0$  представляют собой часть смещения, уже не зависящую от  $x_3$ . В дальнейшем эти величины будем обозначать просто  $u_i$ , опуская значок „0“. Для тензора деформаций (2) в силу соотношений (3) получим выражения

$$u_{ik} = -x_3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (i, k = 1, 2) \quad (4)$$

$$u_{13} = 0, \quad u_{23} = 0.$$

Из условия  $p_{33} = 0$  и соотношений (1) следует, что

$$u_{33} = \frac{1}{\lambda_{3333}} (\lambda_{33ik} u_{ik}) \quad (i, k = 1, 2). \quad (5)$$

Исходя из выражений (1), (4), (5) и вводя обозначения

$$\Lambda_{iklm} = \lambda_{iklm} - \frac{\lambda_{ik33} \lambda_{lm33}}{\lambda_{3333}},$$

представим тензор напряжений в виде

$$p_{ik} = \Lambda_{iklm} \left( -x_3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} + \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \quad (6)$$

$$p_{13} = 0, \quad p_{23} = 0, \quad p_{33} = 0 \quad (i, k, l, m = 1, 2).$$

Теперь мы можем составить выражение для потенциальной энергии:

$$\Pi = \frac{1}{2} \iint \left\{ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - 2M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) + L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \right) \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right\} ds, \quad (7)$$

здесь

$$D_{iklm} = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} x_3^2 \Lambda_{iklm}(x_1, x_2, x_3) dx_3,$$

$$M_{iklm} = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} x_3 \Lambda_{iklm}(x_1, x_2, x_3) dx_3, \quad L_{iklm} = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \Lambda_{iklm}(x_1, x_2, x_3) dx_3$$

$$(i, k, l, m = 1, 2)$$

Выражение (7) для  $\Pi$  представляется, таким образом, в виде суммы трех членов. Член с  $D_{iklm}$  соответствует так называемой „потенциальной энергии чистого изгиба“, член с  $L_{iklm}$  соответствует „потенциальной энергии растяжения“, член с  $M_{iklm}$ , нарушающий аддитивность в выражении  $\Pi$ , для однородных пластин обращается в нуль. В рассматриваемом нами общем случае коэффициенты  $M_{iklm}$ , очевидно, не равны нулю и соответствующими членами пренебрегать нельзя. Заметим, что обычно применяемое в теории сильного изгиба разделение деформаций на деформацию чистого изгиба и деформацию растяжения носит условный характер и, строго говоря, не может считаться правильным. Последнее ясно уже из того, что в силу нелинейности тензора деформаций результирующая деформация будет, вообще говоря, зависеть от порядка, в котором производились составляющие деформации.

Из вариационного уравнения

$$\delta \Pi - \iint \rho \delta \psi ds = 0 \quad (8)$$

получим дифференциальные уравнения равновесия и граничные условия (динамические уравнения могут быть получены включением в (8)

инерционных членов  $\iint \rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} \delta \vec{u} ds$ ). Произведя варьирование в (8), после несложных преобразований получим

$$\iint \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \left( M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} - \frac{1}{2} L_{iklm} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right] \right\} \delta \psi ds -$$

$$- \iint \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] \delta u_i ds -$$

$$- \iint \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right] + \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right\} n_k \delta \psi dl -$$

$$- \iint \frac{\partial}{\partial t} \left\{ n_i \tau_k \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] \right\} \delta \psi dl -$$

$$- \iint \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] n_k \delta u_i dl +$$

$$+ \iint \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] n_i n_k \frac{\partial \delta \psi}{\partial n} dl -$$

$$- \iint \rho \delta \psi ds = 0 \quad (i, k, l, m = 1, 2) \quad (9)$$

Здесь  $\vec{n}(n_1, n_2)$  — единичный вектор внешней нормали к контуру пластинки,  $\vec{\tau} = [\vec{i}_3 \vec{n}]$  — касательная к контуру.

Из условия равенства нулю интеграла по поверхности пластинки ввиду произвольности вариаций  $\delta u_1$ ,  $\delta u_2$ ,  $\delta \psi$  получим из (9) дифференциальные уравнения равновесия:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] + \\ & + \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} = p \\ & \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

( $i, k, l, m = 1, 2$ ).

Граничные условия получаются из равенства нулю контурных интегралов в (9). Если  $\delta u_1$ ,  $\delta u_2$ ,  $\delta \psi$  и  $\frac{\partial \delta \psi}{\partial n}$  произвольны на контуре, то должны выполняться условия

$$\begin{aligned} & \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] n_k = 0 \quad (11) \\ & \left\{ \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] + \left[ M_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - \right. \right. \\ & \left. \left. - L_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right\} n_k + \frac{\partial}{\partial l} \left\{ n_i \tau_k \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - \right. \right. \\ & \left. \left. - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] \right\} = 0. \\ & \left[ D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} - M_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \right] n_l n_k = 0 \quad (12) \end{aligned}$$

( $i, k, l, m = 1, 2$ ).

Это соответствует случаю свободной пластинки. Условия  $\delta u_1 = \delta u_2 = \delta \psi = 0$  и  $\frac{\partial \delta \psi}{\partial n} = 0$  соответствуют пластинке с жестко закрепленными

краями. В случае, если  $\delta \psi = 0$ , а  $\delta u_1$ ,  $\delta u_2$ ,  $\frac{\partial \delta \psi}{\partial n}$  произвольны, должны выполняться условия (11) и (12). Края пластинки свободно оперты.

Полученные уравнения (10) и соответствующие граничные условия представляют собой систему уравнений в смещениях, определяющую сильный изгиб неоднородных анизотропных пластин. Эти уравнения, очевидно, справедливы также для пластинки переменной толщины  $h(x_1, x_2)$ .

Рассмотрим некоторые частные случаи.

1. Однородная пластинка. Для однородной пластинки величины  $\Delta_{iklm}$  постоянны и, следовательно,

$$D_{iklm} = \frac{h^3}{12} \Delta_{iklm}, \quad M_{iklm} = 0, \quad L_{iklm} = h \Delta_{iklm}.$$

Система уравнений (10) примет вид

$$\begin{aligned} & D_{iklm} \frac{\partial^4 \psi}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l \partial x_m} - h p_{ik}^0 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} = p \\ & \frac{\partial p_{ik}^0}{\partial x_k} = 0 \quad (i, k, l, m = 1, 2), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $p_{ik}^0$  определяются уравнениями

$$p_{ik}^0 = \Delta_{iklm} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right) \text{ или } \Delta_{iklm}^{-1} p_{ik}^0 = u_{lm} + \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \quad (14)$$

( $i, k, l, m = 1, 2$ ).

Уравнения (13) можно преобразовать, введя для  $p_{ik}^0$  функцию напряжения  $\Phi$ ,

$$p_{ik}^0 = \delta_{ik} \Delta \Phi - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} \quad (i, k = 1, 2).$$

Уравнения  $\frac{\partial p_{ik}^0}{\partial x_k} = 0$  удовлетворяются тогда автоматически, а первое уравнение (13) примет вид:

$$D_{iklm} \frac{\partial^4 \psi}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l \partial x_m} - h \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} \left( \delta_{ik} \Delta \Phi - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} \right) = p \quad (15)$$

( $i, k, l, m = 1, 2$ ).

Воспользовавшись тождеством  $\Delta u_{ss} = \frac{\partial^2 u_{lm}}{\partial x_l \partial x_m}$ , можно (14), введя функцию  $\Phi$ , переписать в виде

$$\begin{aligned} & \Delta \left\{ \Lambda_{ssii}^{-1} \Delta \Phi - \Lambda_{ssik}^{-1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} - \frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 \right\} = \\ & = \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_m} \left\{ \Lambda_{lmik}^{-1} \left( \delta_{ik} \Delta \Phi - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_l} \frac{\partial \psi}{\partial x_m} \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

( $i, k, l, m, s = 1, 2$ ).

Соответственно преобразовываются и граничные условия.

При наличии симметрии в анизотропии уравнения (15), (16) упрощаются. В частном случае изотропного тела  $D_{iklm}$  и  $\Lambda_{iklm}$  выражаются через компоненты единичного тензора, и соответствующие члены в (15) и (16) приводятся к бигармоническому оператору. Уравнения тогда приобретают хорошо известный вид

$$\begin{aligned} & \frac{E h^3}{12(1-m^2)} \Delta \Delta \psi - h \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_2^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} - 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1 \partial x_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} \right) = p \\ & \frac{1}{E} \Delta \Delta \Phi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} - \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 = 0 \end{aligned}$$

$E$  — модуль Юнга,  $m$  — коэффициент Пуассона.

2. В случае слабого изгиба, когда  $\psi \ll h$ , тензор деформации имеет вид

$$u_{ik} = -x_3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i \partial x_k} \quad (i, k = 1, 2).$$

В выражении потенциальной энергии (9) останутся только члены с  $D_{iklm}$ , и уравнения равновесия запишутся так:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \left( D_{iklm} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_l \partial x_m} \right) = p \quad (i, k, l, m = 1, 2)$$

Приведенные в работе уравнения записаны нами в прямоугольных координатах. Тензорная форма их записи позволяет, очевидно, тотчас же перейти к произвольной системе координат, для чего достаточно, различая ко- и контрвариантные составляющие тензора, заменить всюду обычное дифференцирование ковариантным.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Лехницкий С. Г. Прикладная математика и механика, т. V, № 1, 1941.  
 [2]. Лехницкий С. Г. Анизотропные пластинки. ОГИЗ, 1947.  
 [3]. Рэлея. Теория звука, т. I, 1940.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ «ФАЗОВЫХ» ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАРЕЮЩИХ СПЛАВАХ

Л. С. Палатник

В настоящей работе предлагается наглядная термодинамическая интерпретация разнообразных явлений в естественно и искусственно стареющих сплавах. При этом «конечное» состояние естественно состаренного сплава рассматривается как квазиравновесное, а процессы естественного и искусственного старения, возврата и т. п. (при выделении или растворении субмикроскопических метастабильных фаз) — как микродиффузионные, в отличие от бездиффузионных и макродиффузионных.

### § 1. Неравновесные и квазиравновесные состояния в стареющих сплавах

Известно, что свободная энергия пересыщенного твердого раствора ( $P$ ) выше, чем для равновесного двухфазного сплава ( $R$ ), состоящего из двух устойчивых фаз: насыщенного твердого раствора и выделившейся избыточной фазы. Однако переход из  $P$ - в  $R$ -состояние при низких температурах задерживается из-за малой скорости диффузии. Поэтому имеют место переходы из неустойчивого или из одного метастабильного состояния в другое, сопровождающиеся хотя и меньшим выигрышем свободной энергии, чем при переходе  $P \rightarrow R$ , но не связанными с диффузионными процессами. Примером могут служить мартенситные превращения типа  $\gamma \rightarrow M$ , когда частичный или полный переход из высокотемпературной метастабильной модификации ( $\gamma$ ) в низкотемпературную ( $M$ ) совершается очень быстро, бездиффузионным путем [1]. Во многих сплавах возможен, однако, иной механизм метастабильных превращений  $P \rightarrow K$ , с образованием квазиравновесной субмикрорегерогенной структуры ( $K$ ). Подобный процесс связан с транспортировкой атомов на сравнительно малые расстояния: порядка  $r \sim 10 - 10^3 \text{ \AA}$ , за конечный, но довольно длительный промежуток времени (несколько суток, часов или минут и т. п.). Отличие указанного «микродиффузионного» превращения от бездиффузионного и «макродиффузионного» (равновесного) превращений формально можно выразить следующим образом:

$$l < a \ll r \ll L, \quad (1)$$

где  $l$  — максимальные смещения атомов относительно ближайших соседей при бездиффузионном (мартенситном) превращении, выражаемые в долях  $\hat{A}$ ,

$a$  — периоды кристаллической решетки, выражаемые в единицах  $\hat{A}$ ,

$L$  — смещения атомов при макродиффузионном превращении. Эти смещения — порядка обычных размеров равновесных монокристалликов или зерен стабильных фаз, то-есть порядка или больше  $10^4 \hat{A}$ .

Грубую оценку отношений периодов времени  $\tau$  переходов из одних начальных состояний сплава в другие, «конечные» состояния (например, при старении и равновесном гетерогенном распаде пересыщенного твердого раствора), формально можно дать на основании известной приближенной формулы, следующей из решения диффузионного уравнения

$$S^2 \cong D \tau, \quad (2)$$

где  $\tau$  и  $S$  — время и средняя величина перемещения атомов при достижении «конечного» состояния (макро- или микродиффузионным путем),

$D$  — коэффициент диффузии.

При достаточно низких температурах фазовых превращений (например, при комнатной температуре) указанные периоды отвечают следующим усиленным неравенствам:

$$0 \leftarrow \tau_M \ll \tau_K \ll \tau_P \rightarrow \infty. \quad (3)$$

Необходимо, однако, отметить, что величина  $\tau$  сильно зависит от кинетики возникновения и роста зародышей новой фазы при гомогенном или гетерогенном распаде или превращениях пересыщенного твердого раствора [1, 2, 3, 4].

Если рассматривать переход  $\Pi \rightarrow K$  при естественном старении сплавов типа Al—Cu или дуралюмин и т. п. как микродиффузионный процесс, а переход в полностью равновесное состояние ( $\Pi \rightarrow P$ ) как макродиффузионный процесс, то на основании (2) и указанной оценки  $\tau$  и  $L$  можно дать следующую грубо приближенную оценку отношений:

$$\frac{\tau_P}{\tau_K} \sim 10^4.$$

Известно, что период  $\tau_K$  естественного старения сплавов типа дуралюмин составляет несколько суток [5]. Следовательно, переход естественно состаренного сплава в полностью равновесное состояние может осуществиться не ранее чем через несколько лет или много десятков лет.

Для иллюстрации возможности пренебрежения структурными изменениями в стареющих сплавах, обусловленными макродиффузионными процессами при комнатной температуре, ниже приводятся кривые, построенные нами на основании микрофотографий сплавов Al—Cu на различных этапах старения, приведенных в работе Кальве, Жаке и Гинье [6]. Рисунок 1 характеризует зависимость между температурой и временем старения сплава, содержащего 5,22% меди (время нанесено в логарифмическом масштабе). Кривая 1 относится к «началу», а кривая 2 — к «окончанию» выделения хорошо заметных под световым микроскопом дисперсных частиц интерметаллического соединения  $\text{CuAl}_2$ , довольно правильно ориентированных относительно материнской решетки монокристалльного зерна закаленного твердого раствора.

Как и следовало ожидать, время появления первых заметных выделений и окончательного выделения частиц  $\text{CuAl}_2$  весьма резко возрастает с понижением температуры старения. Экстраполяция обеих кривых до комнатной температуры показывает, что при естественном старении подобные выделения могут быть обнаружены под световым микроскопом не ранее чем через 10—20 лет. А перехода в стабильное состояние сплава ( $K \rightarrow P$ ) можно ожидать только через много десятков лет.

В отличие от всех промежуточных состояний, возникающих при переходе  $\Pi \rightarrow K$ , сопровождающемся непрерывным изменением структуры и свойств стареющего сплава,  $K$ -состояние сплава, устанавливаемое

после завершения процесса старения, практически можно считать «конечным», квазиравновесным. Эта трактовка в такой же мере допустима и целесообразна, как и трактовка Курдюмова о мартенситном ( $M$ ) состоянии. Как известно [1], последнее теперь рассматривается не как промежуточное, а как квазиравновесное. Оба указанные  $K$ - и  $M$ -состояния являются весьма длительно устойчивыми при низких температурах, когда переход в полностью равновесное состояние сплава тормозится из-за отсутствия макродиффузионных процессов.

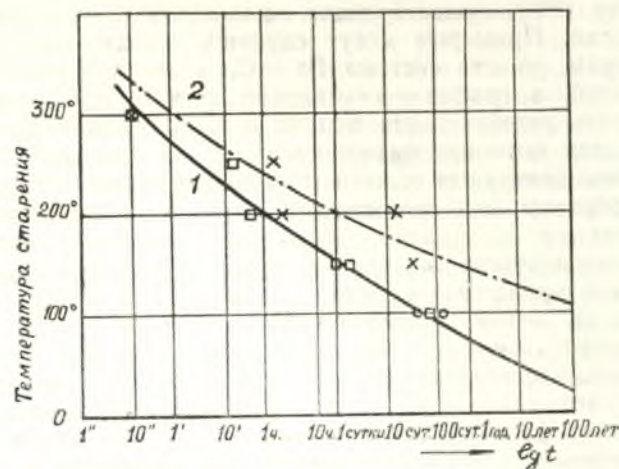


Рис. 1. Продолжительность «начальной» и «конечной» стадий образования частичек интерметаллической фазы ( $\text{CuAl}_2$ ), заметных под световым микроскопом, в зависимости от температуры старения сплава Al—Cu, содержащего 5,22% меди.

Кривая 1 — «начало» выделения.

Кривая 2 — «конец» выделения.

(Кривые построены на основании микроснимков Кальве, Жаке и Гинье [6]).

$K$  квазиравновесным состоянием типа  $K$ , характеризующимся образованием гетерогенной высокодисперсной структуры, можно с определенным приближением отнести естественно состаренные алюминиевые, магниевые и другие сплавы.

Для отнесения данного состояния сплава к  $K$ -состоянию необходимо выбрать надежные экспериментальные критерии. Такими критериями «конечного»  $K$ -состояния сплава, образующегося после завершения процессов естественного старения, являются:

1. Наличие практически не изменяющейся со временем и подтвержденной электронномикроскопическим или рентгенографическим методом микрогетерогенной структуры, представляющей квазиравновесную смесь метастабильных (дисперсных) фаз: интерметаллического соединения и насыщенного последним твердого раствора (пересыщенного относительно стабильного соединения).

2. Практическое постоянство физических, физико-химических и механических свойств (отсутствие макро- и микродиффузионных процессов). К таким свойствам стареющих сплавов относятся: твердость, удлинение, временное сопротивление разрыву и сжатию, электросопротивление, парамагнитная восприимчивость, плотность, а также параметры кристаллической решетки и проч. [5, 7].

3. Термодинамическим критерием относительной устойчивости  $K$ -состояния можно принять равенство химических потенциалов метастабильных фаз естественно состаренного (микростероженного) сплава. Уравнивание химических потенциалов метастабильных фаз достигается в процессе естественного старения сплава (в процессе перехода  $\Pi \rightarrow K$ ).

Указанные критерии квазиравновесного  $K$ -состояния являются в известной мере условными, так как любая метастабильная система должна в конце концов неизбежно перейти в полностью устойчивое состояние  $P$ . Однако в известной мере условным является равновесие и других состояний (ср. [12]), существующих весьма длительное время без видимых изменений. Примером могут служить отожженные углеродистые стали и чугуны, то-есть система  $Fe-C$ , в которой цементит является метастабильной, а графит — стабильной фазой. Тем не менее, это не мешает считать равновесными перлит и т. п. гетерогенные структуры, подвергающиеся заметным превращениям лишь при достаточно длительном высокотемпературном отжиге (при графитизации чугунов и т. п.).

Таким образом, как состояния  $K$  и  $M$ , так и структуры, подобные перлиту, остаются квазиравновесными при достаточно низких температурах. При повышенных же температурах, благодаря заметным макро-диффузионным процессам, переход сплава из  $K$ - в  $P$ -состояние совершается уже за менее долгий срок, причем за сравнительно короткий промежуток времени наступает видимое изменение физических свойств сплава, сопровождающееся изменением свободной энергии  $\psi$ , термодинамического потенциала  $\zeta$  и т. п. К числу таких изменений относятся не только фазовые превращения, но и коалесценция дисперсных частиц, уменьшение внутренних напряжений, разупрочнение и т. п.

Данные микроскопического, электронномикроскопического и рентгенографического анализа свидетельствуют о том, что в процессе старения закаленного сплава типа  $Al-Cu$  практически сохраняется первоначальная ориентация «первичных» монокристаллических зерен в обедненных участках частично распадающегося пересыщенного твердого раствора и устанавливается взаимная ориентировка (регулярное сопряжение) обеих кристаллических решеток: твердого раствора и выделяющегося из него интерметаллического соединения [2, 14]. Говоря о сохранении ориентации кристаллов твердого раствора и о регулярном сопряжении, мы пренебрегаем небольшими смещениями и поворотами существующих и вновь возникающих (например, путем дробления более крупных) блоков мозаики, пока это практически не нарушает «регулярности» первичных монокристаллических зерен.

Понятие о регулярной связи между обеими указанными кристаллическими структурами, перемежающимися внутри «первичного» монокристаллического зерна, вовсе не эквивалентно понятию о химической его однородности. Последнюю можно считать уже потерянной, начиная с того момента, когда внутри монокристаллического зерна появляются в достаточном количестве зародыши новой фазы. Появление таких зародышей с образованием поверхности раздела между обеими фазами, хотя и без потери регулярной связи, уже означает переход первичных монокристаллических зерен твердого раствора из гомогенного в гетерогенное состояние.

При частичном распаде пересыщенного твердого раствора нормальным его объемным изменениям препятствует регулярная связь, возникающая при выделении метастабильной дисперсной интерметаллической фазы. Так как последняя менее подвержена деформированию, чем твердый раствор, то это, по видимому, и служит основной причиной аномально малых изменений его параметра в процессе старения закаленного

сплава\*. Таким образом, указанная «аномалия» легко объясняется кристаллогеометрическим принципом соответствия [15].

Необходимо отметить, что задолго до появления вышеуказанных электронномикроскопических исследований существовало представление о микростероженной структуре состаренных сплавов ([5, 6, 11] и др.), которое нашло наиболее ясное выражение в теории Конобеевского, посвященной процессам распада пересыщенных твердых растворов [2]. Эта теория, как известно, хорошо объясняет ряд явлений при старении сплавов ( $Cu-Ag$ ,  $Al-Cu$ , дуралюмина и проч.) с точки зрения термодинамического равновесия между неполностью распавшимся пересыщенным твердым раствором ( $Al-Cu$ ) и мелкодисперсными выделениями интерметаллической фазы ( $\Theta' - CuAl_2$ ). Конобеевскому удалось объяснить причину появления коллоидноравновесного состояния и явления возврата, выяснить структурный механизм дисперсного выделения  $\Theta'$ -фазы в естественно состаренных сплавах  $Al-Cu$ , а также дать приближенные характеристики напряженного состояния, возникающего при распаде пересыщенных твердых растворов ( $Al-Cu$ ,  $Cu-Ag$ ).

Рассматриваемая ниже термодинамическая интерпретация может быть использована для различных реальных систем с различным структурным механизмом и кинетикой микродиффузионных процессов распада пересыщенного твердого раствора, выделения или растворения метастабильной фазы. Распространив известный качественный термодинамический метод [16, 17, 18, 19, 25] построения диаграмм состояний на случай «конечных» квазиравновесных (метастабильных) состояний, мы будем исходить из вышеуказанных критериев  $K$ -состояния, то-есть из экспериментально апробированного факта, согласно которому в процессе старения имеет место выделение из пересыщенного твердого раствора фазы со свободной энергией большей, чем в равновесном состоянии. Причинами повышения свободной энергии могут быть высокая дисперсность, напряженное состояние, повышенная упругая энергия фаз вследствие регулярного сопряжения разнотипных кристаллических решеток либо возникновение метастабильных модификаций. Избыток свободной энергии сплава будет тем существеннее, чем более дисперсна дочерняя фаза и чем больше она отличается от материнской по типу химической связи и среднему значению атомного радиуса. Целесообразность такой интерпретации заключается в ее наглядности и в том, что она вскрывает новые особенности и закономерности в стареющих сплавах, которые в существующих теориях не рассматривались.

## § 2. Термодинамическая интерпретация «фазовых» превращений в двухкомпонентных естественно стареющих сплавах.

### Диаграмма метастабильных состояний сплавов $Al-CuAl_2$ .

В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением такого «конечного» квазиравновесного  $K$ -состояния, которое возникает при естественном старении двухкомпонентного сплава лишь в связи с образованием метастабильной модификации интерметаллического соединения (например,  $\Theta' - CuAl_2$  в сплавах  $Al-Cu$ ). Наряду с этим рассматриваются также начальное неравновесное ( $\Pi$ ) и конечное истинно-равновесное ( $P$ ) состояния.

\* При естественном старении сплава  $Al-Cu$ , содержащего 5,65%  $Cu$ , параметр решетки после распада «однородного» твердого раствора должен был бы увеличиться более чем на 0,2% (ср. [13]). В действительности же параметры решетки твердого раствора в закаленном и состаренном сплавах практически мало отличаются друг от друга [13, 5].

Для изображения  $\Pi$ ,  $K$  и  $P$  состояний в функции от концентрации  $x$  и от температуры  $T$  выберем свободную энергию  $\psi$ , относящуюся ко всему сплаву в целом, независимо от числа метастабильных или стабильных фаз для каждого состояния. Такой способ изображения позволяет обобщить дальнейшие принципиальные выводы для разных форм метастабильности, а также для сложных многокомпонентных сплавов.

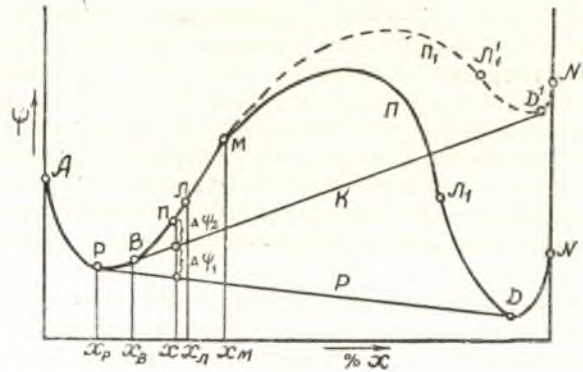


Рис. 2. Свободная энергия  $\psi$  в функции от концентрации  $x$  второго компонента сплава для  $\Pi$ ,  $K$  и  $P$ -состояний.

На рисунке 2 представлены кривые зависимости  $\psi$  от  $x$  при температуре естественного старения двухкомпонентного сплава  $Al-Cu$  для начального и конечных его состояний:

- 1)  $\Pi$  — закаленного гомогенного твердого раствора,
- 2)  $K$  — микрогетерогенного квазиравновесного состояния и
- 3)  $P$  — гетерогенного истинноравновесного сплава ( $\alpha + \Theta - CuAl_2$ ).

При наличии двух модификаций интерметаллического соединения:  $\Theta$  — стабильной и  $\Theta'$  — метастабильной, состояния  $\Pi$  и  $\Pi'$  гомогенного твердого раствора изобразятся двумя ( $\psi_{\Pi}$  и  $\psi_{\Pi'}$ ) кривыми, имеющими общую точку при  $x=0$  и постепенно расходящимися с увеличением концентрации  $x$  сплава. Однако при достаточно малых  $x$  ( $x < x_{max} \cong 2,4$  атомн. %  $Cu$  в сплавах  $Al-Cu$ ) обе  $\psi_{\Pi}$ - и  $\psi_{\Pi'}$ -кривые, исходящие из одной общей точки, располагаются настолько близко, что их можно считать практически совпадающими.

Касательные  $PD$  и  $BD'$  к обеим ветвям  $\Pi$  или  $\Pi'$  кривых соответствуют гетерогенному равновесию стабильных ( $\alpha + \Theta$ ) или метастабильных ( $\alpha' + \Theta'$ ) фаз в сплаве, причем всегда  $x_B > x_p$ , вследствие неравенства  $\psi_{\Theta'} > \psi_{\Theta}$ . Точки, лежащие на прямых  $PD$  и  $BD'$  и относящиеся к гетерогенным сплавам различного состава, отвечают равенствам  $\mu_{\alpha} = \mu_{\Theta}$  и  $\mu_{\alpha'} = \mu_{\Theta'}$ , химических потенциалов.

$\psi_{\Pi}$  — кривая ( $ARBLM$ ) для закаленных гомогенных твердых растворов (в пределах концентраций от 0 до  $x_{max}$ ), состоит из участков, отвечающих различному поведению закаленных сплавов:

1)  $AP$  (при концентрациях от 0 до  $x_p$ ) соответствует ненасыщенным гомогенным твердым растворам. Закалка и „старение“ практически не изменяют физических свойств сплавов.

2)  $PB$  (от  $x_p$  до  $x_{B_0}$ \*) соответствует ненасыщенным метастабильным гомогенным растворам. Закалка изменяет физические свойства сплава по сравнению с истинноравновесным  $P$ -состоянием (например, происходит упрочнение, изменение электросопротивления и т. п. [5]), но процессы естественного старения практически не наступают.

3)  $BL$ \*\* (от  $x_{B_0}$  до  $x_{L_0}$ ) — метастабильные пересыщенные растворы, испытывающие после закалки микродиффузионный распад:  $\Pi \rightarrow K$  (естественное старение), который обозначим как распад II рода. Закалка изменяет свойства сплава, которые в течение периода  $\tau_{\Pi}$  естественного старения продолжают изменяться до определенных пределов. В процессе распада II рода ( $\Pi \rightarrow \alpha' + \Theta'$ ) выделяется высокодисперсная метастабильная фаза ( $\Theta'$ ), а концентрация пересыщенного твердого раствора уменьшается до квазиравновесной  $x_{B_0}$ . Равновесному распаду:  $\Pi \rightarrow P(\alpha + \Theta)$ , то-есть переходу закаленного сплава в истинноравновесное состояние, препятствует ничтожно малая скорость макродиффузионных процессов.

4)  $LM$  (от  $x_{L_0}$  до  $x_{max}$ ) — абсолютно неустойчивые (лабильные) пересыщенные твердые растворы. В дополнение к предыдущему следует еще ожидать частичного распада пересыщенного твердого раствора, с уменьшением концентрации последнего до  $x_{L_0}$  и выделением избыточной интерметаллической фазы. Этот процесс, происходящий во время закалки на протяжении относительно короткого промежутка времени  $\tau_{III} \ll \tau_{II}$ \*\*\*, назовем распадом III рода. Вследствие малости периода  $\tau_{III}$ , можно ожидать, что распад III рода будет отличаться от распада II рода — например, более высокой степенью дисперсности частиц, характером выделений и т. п.

В естественно состаренных сплавах на кривых „состав—свойство“ следует ожидать два характерных излома: при концентрациях  $x_{B_0}$  и  $x_{L_0}$  (см. ниже).

На рисунке 3 изображена зависимость свободной энергии от температуры для трех состояний ( $\Pi$ ,  $K$ ,  $P$ ) сплава, с концентрацией  $x$  в пределах  $x_{B_0} < x < x_{L_0}$ . Расположение  $\Pi$ ,  $K$  и  $P$  кривых следует из общей термодинамической теории фаз:

а) при температурах естественного старения сплава самопроизвольные процессы возможны лишь в направлении  $\Pi \rightarrow K \rightarrow P$  (но не в обратном направлении); следовательно,

$$\psi_{\Pi} > \psi_K > \psi_P;$$

\*  $x_B$  — отвечает квазиравновесной концентрации твердого раствора, насыщенного метастабильной  $\Theta'$ -фазой при комнатной температуре старения. Чем выше расположена точка  $D'$  относительно  $D$ , тем больше  $x_B$  (тем более этот раствор пересыщен относительно стабильной  $\Theta$ -фазы).

\*\*  $L$  — точка перегиба на  $\psi_{\Pi}$  — кривой свободной энергии.

\*\*\* Неравенство  $\tau_{III} \ll \tau_{II}$  основывается на качественной оценке формул, данных Пинесом для скорости роста зародышей при распаде пересыщенного твердого раствора [4].

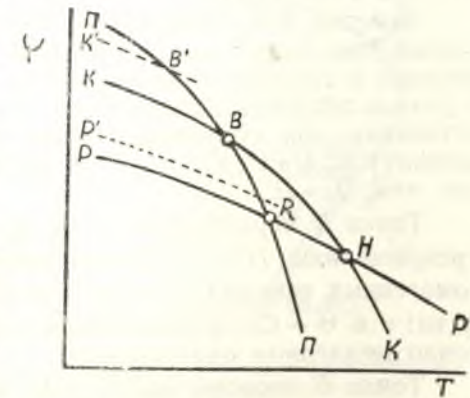


Рис. 3. Свободная энергия  $\psi$  в зависимости от температуры для  $\Pi$ ,  $K$  и  $P$ -состояний.

б) при одинаковой температуре крутизна наклона  $\psi$  кривых определяется неравенствами для энтропий:  $S_{II} > S_K > S_P > 0$ ; следовательно,

$$0 < \left| \frac{\partial \psi_P}{\partial T} \right| < \left| \frac{\partial \psi_K}{\partial T} \right| < \left| \frac{\partial \psi_{II}}{\partial T} \right|.$$

Кривые свободных энергий на рисунке 3 имеют следующий физический смысл. При нагреве сплава с концентрацией  $x < x_{II}$ , выше точки  $T_{P1}$  (рис. 5) и затем после закалки его до комнатной температуры образуется однородный пересыщенный твердый раствор ( $II$ ). Длительная выдержка при комнатной температуре способствует переходу сплава в более равновесное состояние. Для этого имеются две возможности (рис. 3). Одной из них является распад пересыщенного раствора и переход в полностью равновесное состояние ( $P$ ) с образованием макроструктуры (равновесный распад). Однако при комнатной температуре эта возможность практически не осуществляется ввиду слишком малой скорости «макродиффузии».

Другая возможность состоит в том, что пересыщенный твердый раствор распадается лишь частично с образованием субмикроструктуры ( $K$ ). Этот переход более вероятен, чем предыдущий, так как образование гетерогенной дисперсной структуры в естественно состаренном сплаве осуществляется за счет «микродиффузии» атомов на малые расстояния — порядка или меньше размеров блоков мозаики монокристаллических зерен твердого раствора. При этом происходит уменьшение свободной энергии на величину  $\psi_{II} - \psi_K$  (меньшую, чем  $\psi_{II} - \psi_P$ ), что и служит стимулом для превращения  $II \rightarrow K$ .

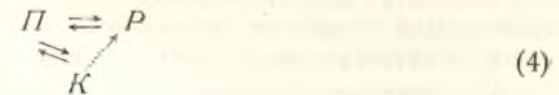
Заметим, что, подобно различиям в скорости мартенситного превращения при сохранении регулярной связи и после ее нарушения [1], разница в скорости превращений  $II \rightarrow K$  и  $II \rightarrow P$  может быть связана с разной энергией активации. Если принять во внимание, что энергия активации при сохранении регулярной связи меньше, чем при нарушении, т. е.:  $U_{II \rightarrow K} < U_{II \rightarrow P}$ , то вероятность превращения  $II \rightarrow K$  больше, чем  $II \rightarrow P$ .

Точка  $R$  пересечения  $\psi_{II}$  и  $\psi_P$  кривых соответствует обратимым превращениям  $II \rightleftharpoons P$ . Выше температуры  $T_R$  сплав представляет гомогенный твердый раствор, ниже  $T_R$  последний распадается на две фазы:  $\alpha$  и  $\theta$  —  $CuAl_2$ , находящиеся в истинном равновесии (при достаточно медленном охлаждении).

Точка  $B$  пересечения  $\psi_{II}$  и  $\psi_P$  кривых также соответствует обратимым превращениям, но не стабильных, а метастабильных фаз. Заметим, что в данном случае обратимые превращения  $II \rightleftharpoons K$  происходят микродиффузионным путем. При наличии макродиффузионных процессов, например, при недостаточно быстром нагревании или охлаждении соответствующих метастабильных фаз, последние претерпевают распад и переход в более равновесное состояние. В этом заключается аналогия между обратимыми превращениями  $II \rightleftharpoons K$  и мартенситными превращениями.

Точка  $B$  соответствует температуре «возврата» [7], при которой в естественно состаренном сплаве с данной концентрацией  $x$  вновь достигаются свойства свежезакаленного сплава (после кратковременного высокотемпературного отпуска и быстрого охлаждения снова возникает процесс естественного старения, подобный возникающему после закалки сплава).

Обратимое превращение  $II \rightleftharpoons K$  можно рассматривать как энантиотропное в соответствии со следующей схемой:



Превращение  $K \rightarrow P$  является монотропным превращением\*. Как видно из рисунка 3, превращение  $P \rightarrow K$  не может осуществиться, так как при нагревании сплав из состояния  $P$  будет переходить в состояние  $II$  (точка  $H$  лежит в области более высоких температур, чем точка  $R$ ). Из рисунка 3 следует также, что температура  $T_B$  возврата при любых концентрациях (от 0 до  $x_{max}$ ) всегда ниже температуры  $T_R$  — обратимого равновесного перехода:  $P \rightleftharpoons II$  гетерогенного сплава в гомогенный твердый раствор.

Рисунок 3, однако, упрощенно изображает схему явлений возврата в состаренных сплавах. Более полное описание явлений полного и частичного возврата будет дано ниже.

Наглядное представление о возможных «фазовых» микродиффузионных превращениях при распаде  $II$  и  $III$  родов сплавах  $Al - Cu$  дает диаграмма квазиравновесных (метастабильных) состояний, изображенная на рисунке 4, б. Последняя получена проектированием характерных точек ( $B, L, D'$  и др.) на  $II$ - и  $II'$ -кривых свободной энергии  $\psi(x)$ , соответствующих различным температурам:  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 \dots$  (рис. 4, а)\*\* на координатную плоскость  $T - x$ . Сплошные линии на рис. 4, б соответствуют равновесной диаграмме состояний  $Al - \theta CuAl_2$ , пунктирные — метастабильной диаграмме  $Al - \theta' CuAl_2$ .

Линия  $B_0 B_M$  — кривая растворимости метастабильной  $\theta'$ -фазы в решетке алюминия. Линия солидуса  $P_m B_M$  соответствует полной кристаллизации метастабильных жидких растворов, а точка  $B_M$  — максимальной растворимости  $\theta' - CuAl_2$  в  $\alpha'$ -твер-

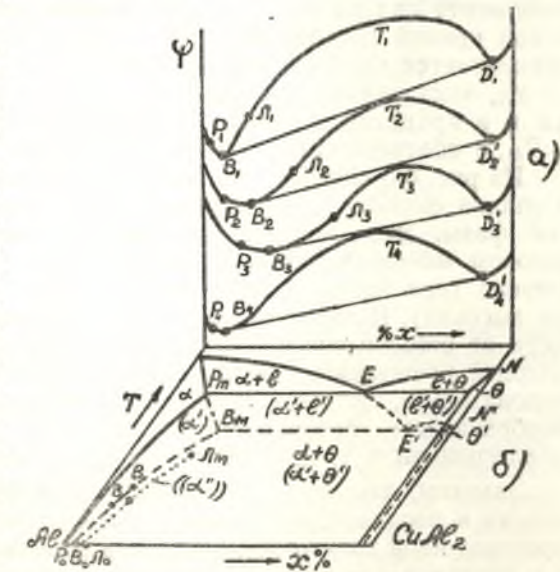


Рис. 4. Проектирование диаграммы равновесных и метастабильных состояний ( $Al - Cu$ ): а) кривые  $\psi(x)$  (сечения термодинамических поверхностей) при различных температурах:  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ ; б) проекция  $\psi(x, T)$  на плоскость  $T - x$ .

\* Как видно будет из дальнейшего, при температурах искусственного старения переход  $K \rightarrow P$  происходит не непосредственно, а через состояние  $II$  ( $K \rightarrow II \rightarrow P$ ) в соответствии с метастабильной диаграммой  $Al - Cu$  (рис. 5). Поэтому стрелка  $K \rightarrow P$  на схеме (4) показана пунктиром.

\*\* На рис. 4, а для упрощения чертежа выпущены  $\psi$ -кривые ликвидуса,  $\psi_P$ -линии и участки  $\psi_{II}$ -кривых, отвечающих присутствию стабильной интерметаллической фазы  $\theta - CuAl_2$ . На  $\psi_{II}$ -кривых отмечены точки  $P_1, P_2, P_3, \dots$ , соответствующие истинноравновесным концентрациям  $\alpha$ -твердого раствора.

дом растворе ( $x_{B_M} > x_{P_M}$ ). Линии, отвечающие большим пересыщениям твердого раствора, могут иметь реальное значение при весьма больших скоростях переохлаждения жидких растворов (например, при электроискровой обработке металлов [21]).

$E'$  — метастабильная эвтектическая точка ( $x_{E'} > x_E$ ,  $T_{E'} < T_E$ ).

а  $N'$  — температура плавления соединения  $\Theta' - \text{CuAl}_2$  ( $T_{N'} < T_N$ ) и т. д.

$L_0 L_m$  — верхняя граница существования метастабильных  $\alpha'$ -твердых растворов (граница необратимого распада переохлажденных абсолютно неустойчивых гомогенных  $\alpha'$ -твердых растворов).

Физический смысл пунктирных кривых на рис. 4,б заключается в том, что по диаграмме квазиравновесных состояний можно судить о качественных и количественных «фазовых» превращениях после закалки и после завершения процессов естественного старения на основании правила рычага.

Кривую возврата  $BB'$ , экспериментально найденную Петровым [7], можно рассматривать как часть квазиравновесной границы растворимости  $B_0 B_M$  метастабильной фазы ( $\Theta' - \text{CuAl}_2$ ) в решетке основного компонента сплава (Al). Эта кривая располагается правее и ниже равновесной кривой растворимости  $\Theta - \text{CuAl}_2$ . В свою очередь линия  $L_0 - L_m$  располагается правее и ниже линии  $B_0 - B_M$ . При концентрациях сплава  $x > x_{L_0}$  закаленный однородный твердый раствор абсолютно не устойчив и в процессе закалки подвергается быстрому распаду по линии  $L_0 L_m$ , в соответствии с правилом рычага.

Из рис. 4,б следует, что явление «возврата» естественно состаренного сплава связано с растворением ранее выделившейся интерметаллической фазы. Этот процесс должен идти микродиффузионным путем в широком интервале температур, начиная от комнатной до  $T_B$  — точки Петрова (при низких температурах он идет значительно медленнее, чем при высоких). Возврат может оказаться полным или неполным в зависимости от степени совершенства регулярной связи между материнской и дочерней решетками, определяющей величину энергии активации и, следовательно, скорость микродиффузионного процесса. Например, при «необратимых» превращениях выделений интерметаллической фазы (коалесценции и т. п.) возврат окажется неполным — см. ниже.

Заметим, что часть диаграммы метастабильного равновесия схематически и неполностью приводится и в работе Петрова [7], однако с совершенно иной трактовкой процессов естественного старения, находящейся в противоречии с электронномикроскопическими исследованиями [8, 9].

Способ спроектирования на рисунке 4,б дает схематически только основные контуры метастабильной диаграммы состояний  $\text{Al} - \Theta' \text{CuAl}_2$ . Для уточнения ее можно применить экстраполяцию экспериментальной кривой возврата [7] и равновесных кривых диаграммы  $\text{Al} - \text{Cu}$ . На рисунке 5 высокотемпературная часть полной кривой возврата проведена пунктирной прямой  $BB_M$  до пересечения с другой пунктирной линией  $P_M B_M$ , представляющей экстраполяцию линии солидуса, ограничивающей сверху область твердых растворов. Эта вторая пунктирная линия  $P_M B_M$  соответствует температурам полной кристаллизации метастабильных жидких растворов. Экстраполяция линии ликвидуса дает пунктирную линию  $EE'$  начала кристаллизации метастабильных твердых растворов. Точка  $B_M$  на рис. 5 соответствует максимальной растворимости ( $x_{B_M}$ ) метастабильной интерметаллической фазы  $\Theta' - \text{CuAl}_2$  в решетке алюминия. Точка  $E'$  соответствует метастабильной эвтектической точке. Вторая пунктирная ветвь  $E'G'$  линии ликвидуса проведена с еще более грубым приближением параллельно второй, стабильной ветви  $EG$  линии

ликвидуса. Отсюда, в грубом приближении, определяются следующие значения температур и концентраций на диаграмме метастабильных состояний сплавов  $\text{Al} - \text{CuAl}_2$ :

а) температура плавления метастабильной фазы  $\Theta' - \text{CuAl}_2$ :  $\sim 430^\circ$ ;

б) температура и концентрация сплава в эвтектической точке  $E$  ( $\alpha' + \Theta' - \text{CuAl}_2$ ) соответственно:  $\sim 415^\circ$ ,  $\sim 45\% \text{ Cu}$ ;

в) максимальная растворимость  $X_{B_M} \sim 13\%$ .

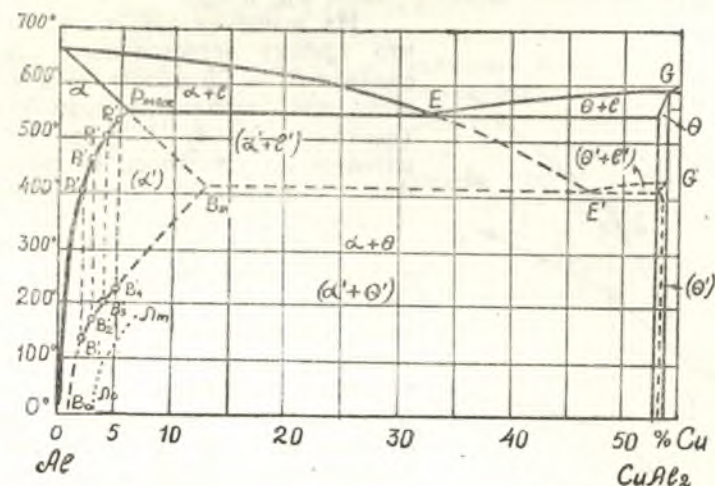


Рис. 5. Диаграмма равновесия стабильных фаз и квазиравновесия метастабильных фаз в стареющих сплавах  $\text{Al} - \text{Cu}$ .

Метастабильные двухфазные области на диаграмме состояний  $\text{Al} - \Theta' \text{CuAl}_2$  (рис. 5) отмечены соответствующими обозначениями (в скобках).

В области низких значений  $T_B$ ,  $x_B$  квазиравновесной кривой растворимости (возврата) указанный метод экстраполяции непосредственно в координатах  $T-x$  является совершенно недостаточным. Приближенное определение положений точек  $B_0$  и  $L_0$  возможно из данных измерений свойств, резко меняющихся в процессе естественного старения закаленных сплавов, например: временного сопротивления разрыву, твердости, электросопротивления и т. п. Такой метод, по существу, вытекает из учения Курнакова [20] о связи между геометрическими образами диаграмм «состав-свойства» и физико-химическими превращениями в системах, распространенный только на случаи квазиравновесных (метастабильных) состояний.

На рис. 6 построены кривые зависимости временного сопротивления разрыву ( $\sigma_B$ ) от концентрации  $x$  в закаленных и естественно состаренных сплавах. Экспериментальные данные для сплавов, содержащих 1, 2, 3, 4 и 5% меди, заимствованы нами из работы Петрова [7].  $\sigma_B$  для чистого алюминия взято из другого литературного источника [21].

Кривая 1 на рисунке 6 соответствует изменению  $\sigma_B$  в зависимости от  $x$  в свежезакаленных сплавах, а кривая 2 — изменению  $\sigma_B$  в естественно состаренных сплавах  $\text{Al} - \text{Cu}$ . Кривая 3 представляет экстраполяцию значений  $\sigma_B$  для свежезакаленных сплавов с концентрацией  $x > x_{L_0}$ , если бы пересыщенные лабильные гомогенные твердые растворы не претерпевали распада (III рода) в процессе самой закалки. Кривые 1 и 2 обнаруживают характерные изломы в точках, опреде-



ляющих „критические“ (для комнатной температуры старения) концентрации:  $x_{B0} \cong 1,5\%$  Cu — квазиравновесную для  $\alpha'$ -твердого раствора и  $x_{L0} \cong 3\%$  Cu, представляющую максимальную растворимость меди в метастабильном (пересыщенном) однородном  $\alpha'$ -твердом растворе.

Кривая 4 на том же рисунке 6 представляет изменение прироста  $\Delta\sigma_B$  (в зависимости от концентрации меди) после завершения процесса естественного старения закаленных сплавов. Эта кривая более резко выявляет „критические“ концентрации  $x_{B0}$  и  $x_{L0}$ .

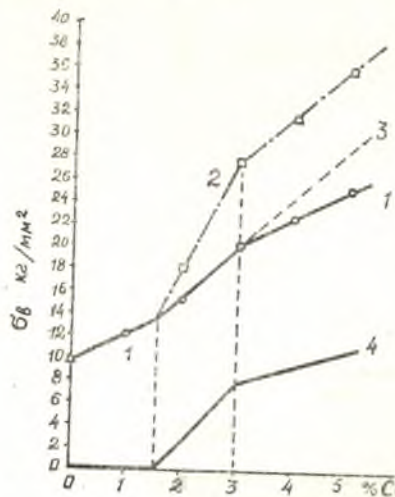


Рис. 6. Изменение временного сопротивления разрыву  $\sigma_B$  в закаленных и естественно состаренных сплавах Al—Cu в зависимости от концентрации меди.

Кривая 1— $\sigma_B$  закаленных сплавов. Кривая 2— $\sigma_B$  состаренных сплавов. Кривая 3—экстраполяция для абсолютно неустойчивых (лабильных) гомогенных твердых растворов. Кривая 4—упрочнение  $\Delta\sigma_B$  после естественного старения закаленных сплавов.

Кривые построены по экспериментальным точкам Петрова [7].

что, очевидно, связано с процессом их коалесценции. Указанные «точечные» выделения соответствуют вышеупомянутым выделениям III рода.

В свежезакаленных сплавах Al—Mg—Si (1,4%  $Mg_2Si$ ) «точечные» выделения не были обнаружены, вероятно, вследствие недостаточной разрешающей способности электронного микроскопа. При повышенных температурах старения эти выделения (III рода) выявляются благодаря процессам их коалесценции. Например, при старении в течение 1 часа при  $150^\circ$  размеры их составляют 50—100 Å (и меньше), а при  $200^\circ$  они достигают 200 Å [9].

По своему характеру «точечные» выделения (III рода) отличаются от регулярных пластинчатых или прутковых дисперсных выделений (I рода — см. ниже). Последние возникают внутри блоков мозаики и

Из вышеуказанных кривых видно, что эффект естественного старения в сплавах Al—Cu может быть обнаружен лишь при содержании меди более 1,5% (поэтому Петрову [7] и другим исследователям не удавалось обнаружить эффекта старения в сплаве, содержащем, например, 1% Cu).

Данная в настоящей работе «термодинамическая» интерпретация позволяет разобраться и в других сложных явлениях, наблюдаемых в стареющих сплавах. Она объясняет новые, еще не объясненные явления, обнаруженные в электронном микроскопе Буйновым и Леринман [9]. В ряде стареющих алюминиевых сплавов при очень больших увеличениях ( $\times 100\,000$ ) эти авторы обнаружили «точечные» выделения округлой или вытянутой формы по границам блоков мозаики не только при естественном и при низкотемпературном старении ниже  $150\text{—}200^\circ$ , но и в свежезакаленных сплавах Al—Cu (4% меди) и Al—Ag (10% серебра). В первом случае размеры этих выделений в среднем составляют  $\sim 100$  Å, во втором  $\sim 30\text{—}50$  Å. При повышении температуры старения сплава Al—Ag количество «точечных» выделений уменьшается, а размеры увеличиваются (от 100 до 200 Å в ширину и от 300 до 400 Å в длину при температуре  $210^\circ$ ),

обнаруживаются в электронном микроскопе лишь после длительного процесса искусственного старения закаленных сплавов Al—Cu и Al—Ag при температурах  $180^\circ$  и  $210^\circ$ .

Как уже указывалось выше, явление частичного возврата свойств естественно состаренного сплава должно происходить в широком интервале температур, а не только при температуре или выше точки ( $T_B, x$ ) Петрова. Это, действительно, и наблюдается в сплавах Al—Cu. На рисунке 7 на основании экспериментальных данных Петрова [7] нанесены значения  $-\Delta\sigma_B$ , равные максимальному уменьшению временного сопротивления естественно состаренных сплавов с концентрацией меди от 2 до 5%, подвергавшихся отпуску при различных температурах. Из этого рисунка видно, что в интервале концентраций  $x_{B0} - x_{L0}$  максимальный эффект  $|\Delta\sigma_B|$  полного возврата увеличивается с разностью концентраций  $x - x_{B0}$ . При температурах отпуска  $T_1$ , лежащих ниже точек Петрова  $T_B$ , максимальный эффект возврата растет с концентрацией сплава до тех пор, пока последняя не достигает значения  $x_{1B}$ , соответствующего значению  $T_1$  на кривой BB (рис. 5). При  $x > x_{1B}$  происходит частичный возврат свойств, эффект которого практически зависит только от температуры отпуска  $T_1$ , но не от концентрации.

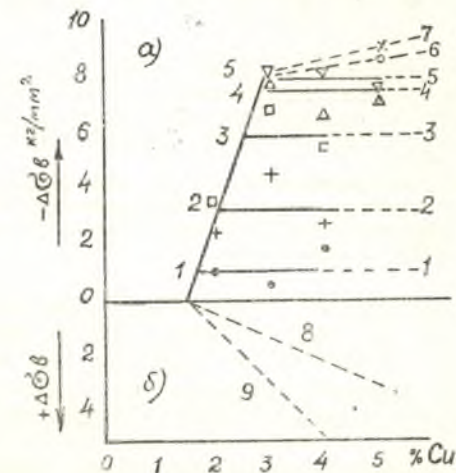


Рис. 7. а) Изменение эффекта полного или частичного возврата (максимального разупрочнения  $-\Delta\sigma_B$ ) в естественно состаренных сплавах Al—Cu в зависимости от концентрации меди и от температуры отпуска.

б) «Вторичное» упрочнение ( $+\Delta\sigma_B$ ) после стадии возврата в процессе неполного цикла отпуска естественно состаренного сплава.

№ кривой	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура отпуска	$100^\circ$	$125^\circ$	$150^\circ$	$175^\circ$	$200^\circ$	$220^\circ$	$240^\circ$	$175^\circ$	$125\text{—}150^\circ$
Продолжительность отпуска (в часах)	0,1—0,5	0,1—0,5	0,1—0,5	0,1—0,5	0,1—0,5	0,1—0,5	0,1—0,5	~ 1	~ 3

(Рис. 7 построен по экспериментальным точкам на кривых Петрова [5]).

Это указывает на то, что при частичном возврате происходит растворение части выделений II рода (появившихся в результате естественного старения), в соответствии с диаграммой Al— $\Theta'$ CuAl<sub>2</sub> и с правилом рычага.

Интересно еще отметить, что в сплавах Al—Cu с высоким содержанием меди на кривых  $\sigma_B - t$  (временное сопротивление разрыву —

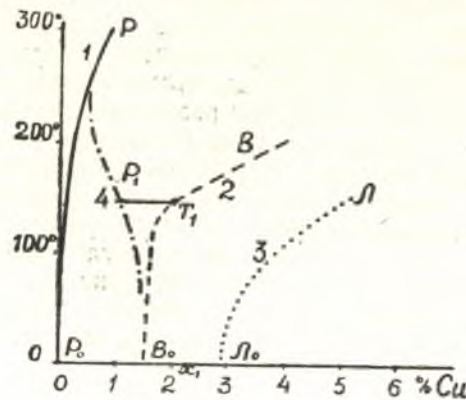


Рис. 8. Температурные границы гетерогенного распада I, II и III рода в сплавах Al—Cu. Кривая 1—равновесная граница растворимости  $\Theta'$ -CuAl<sub>2</sub> в Al. Кривая 2—квазиравновесная граница растворимости  $\Theta'$ -CuAl<sub>2</sub> в Al (кривая возврата, а также кривая окончания распада II рода и начала „когерентного“ распада I рода). Кривая 3—предельная растворимость  $\Theta'$ -CuAl<sub>2</sub> в Al (граница абсолютной неустойчивости метастабильных твердых растворов или граница распада II рода). Кривая 4—условная граница распада I рода при постоянном времени  $t$  искусственного старения реальных сплавов Al—Cu.

время выдержки при отпуске естественно состаренного сплава) наблюдается минимум [7], который наиболее резко выражен в сплавах, содержащих 4 и 5% меди. Это и подобные же явления, наблюдавшиеся Петровым и другими авторами, не нашли еще удовлетворительного объяснения в теории стареющих сплавов и будут рассмотрены нами ниже.

На основании анализа экспериментальных данных Петрова можно указать приблизительный ход кривых распада II и III рода (в области температур от комнатной до  $\sim 150$ — $200^\circ$ ), представленных на рисунке 8. Более подробное описание этой диаграммы дается ниже.

Таким образом, экспериментальные данные Петрова и электронно-микроскопическое исследование сплавов Al—Cu, Al—Ag и Al—Mg—Si подтверждают изложенную выше термодинамическую интерпретацию явлений при закалке, старении и отпуске естественно состаренных сплавов.

### § 3. О связи между эффектами старения и изменением свободной энергии сплава

#### Влияние примесей и механических деформаций на старение сплавов

Стремление к переходу сплава из менее равновесного состояния в более равновесное, как известно, характеризуется разностью свободных энергий. При комнатной температуре возможность переходов закаленного или естественно состаренного сплава в истинноравновесное состояние

II  $\rightarrow$  P, K  $\rightarrow$  P (при концентрации  $x > x_{B_0}$ —см. рис. 2), которым соответствуют разности  $\Delta\psi = \psi_{II} - \psi_P$  и  $\Delta\psi_1 = \psi_K - \psi_P$ , практически не реализуется (из-за ничтожно малой скорости диффузии). Разности  $\Delta\psi$  и  $\Delta\psi_1$  свободных энергий можно связать с различиями в структуре и свойствах сплава в указанных состояниях.

Для качественной оценки различных эффектов естественного старения закаленных сплавов в зависимости от концентрации  $x$  можно воспользоваться величиной  $\Delta\psi_2 = \psi_{II} - \psi_K$  (рис. 2). Убыль свободной энергии при старении закаленного сплава типа Al—Cu создает повышение его упругой энергии за счет максимальной работы  $A \cong -\Delta\psi_2$  регулярного сопряжения упруго деформирующихся метастабильных фаз ( $\alpha' + \Theta'$ ). Повышению упругой энергии сплава можно также приписать различные эффекты старения сплавов: упрочнение, изменение электропроводности и т. п. (ср. [2, 15]).

На основании правила рычага (см. рис. 2) находим:

$$\Delta\psi_2 = (\psi_{II} - \psi_B) + y(\psi_B - \psi_{\Theta'}) = y(\psi_{II} - \psi_{\Theta'}) + (1 - y)(\psi_{II} - \psi_B), \quad (4)$$

где  $y = \frac{x - x_{B_0}}{x_{\Theta'} - x_{B_0}}$  — весовая концентрация выделившейся метаста-

бильной  $\Theta'$ -фазы (обычно  $y < 10\%$ ).

Из формулы (4) следует, что при близких значениях  $\psi_{\Theta'}$  и  $\psi_B$  (и ввиду малости  $y$ ) величина  $\Delta\psi_2$  в основном приходится на изменение свободной энергии твердого раствора.

Как видно из рисунка 2, величина  $\Delta\psi_2$  равна нулю в области концентраций  $x \leq x_{B_0}$ , что соответствует отсутствию в закаленном сплаве процессов старения. В области концентраций от  $x_{B_0}$  до  $x_{L_0}$   $\Delta\psi_2$  непрерывно растет с разностью концентраций  $\Delta x = x - x_{B_0}$ . Вместе с ней нарастают регулярное сжатие решетки  $\alpha'$ -твердого раствора и различные эффекты старения — упрочнение и проч. (если при этом внутри монокристаллических зерен не нарушается регулярная связь между решетками твердого раствора и выделяющейся интерметаллической фазы).

Гуляев и Трусова [22] экспериментально показали, что упрочнение (твердость) алюминия и меди при растворении в них ряда различных металлов закономерно увеличивается с изменением параметра решетки твердого раствора. Твердость особенно резко повышается при растворении металлов, уменьшающих параметр решетки. Подобно этому, экспериментально наблюдаемое упрочнение стареющих сплавов можно отчасти приписать вышеупомянутому регулярному сжатию решетки твердого раствора.

Как видно из рис. 6, эффект упрочнения  $\Delta\sigma_B$  наиболее резко нарастает в области концентраций  $x_{B_0} - x_{L_0}$ . При концентрациях меди в сплаве  $x > x_{L_0}$  концентрация меди в закаленном твердом растворе оказывается постоянной  $= x_{L_0}$  — вследствие распада абсолютно неустойчивого пересыщенного раствора в процессе закалки. Это обуславливает более слабую зависимость  $\Delta\sigma_B$  от  $x$  в области концентраций от  $x_{L_0}$  до  $x_M$  (относительное упрочнение  $\frac{\Delta\sigma_B}{\sigma_B}$  при естественном старении закаленных сплавов в области концентраций 3—5,7% Cu остается практически постоянным).

Уменьшение параметра решетки при регулярном сжатии твердого раствора Al—Cu в интересующей нас области концентраций ( $x < x < x_{L_0}$ ) можно приближенно найти из кривой Геллера и Закса [13].

Сопоставление экспериментальных данных Петрова [7] и Гуляева и Трусовой [22] показывает, что упрочнение вследствие регулярного сжатия решетки твердого раствора стареющего сплава примерно такого же порядка, как и при сжатии решетки алюминия (или меди), при растворении в ней элементов с меньшими атомными радиусами.

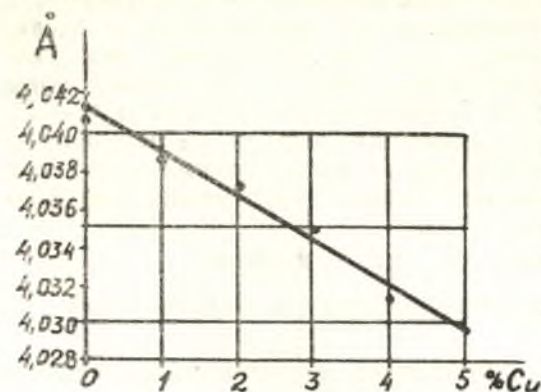


Рис. 9. Изменение периода решетки твердого раствора в сплавах Al—Cu в зависимости от содержания меди (по данным Гелер и Зэкса [18]).

Mn, Fe, Zn и др. Подобное действие легирующих добавок известно и для целого ряда других многокомпонентных стареющих сплавов [5].

Действие добавок можно объяснить следующим образом:

1. Допустим, что данная добавка способствует образованию сложного метастабильного интерметаллического соединения с пониженным значением свободной энергии  $\psi_x$ , занимающим промежуточное значение между  $\psi_{\theta'} - \text{CuAl}_2$  и  $\psi_{\theta} - \text{CuAl}_2$ .

Как видно из рисунка 10, регулярное выделение такого соединения  $x$  (вместо  $\theta' - \text{CuAl}_2$ ) вызовет «дополнительный эффект старения», который приблизительно характеризуется разностью  $\Delta\psi'_{2x} - \Delta\psi'_{2\theta'}$ . Однако увеличение эффекта старения возможно лишь до тех пор, пока сохраняется регулярная связь между решетками твердого раствора и интерметаллической фазы в пределах первичных монокристаллических зерен.

2. Допустим теперь, что добавка третьего элемента уменьшает предельную растворимость меди в алюми-

Например, уменьшению параметра решетки твердого раствора на  $\sim 0,05\%$  соответствует упрочнение в первом случае на  $\sim 40\% - 50\%$ , а во втором случае на  $\sim 25\%$ .

Вышеизложенная термодинамическая интерпретация явлений старения позволяет качественно объяснить влияние различных легирующих элементов, добавляемых в стареваемые сплавы с целью повышения механических характеристик. В качестве примера повышения механических характеристик можно привести дуралюмин, представляющий собой сплав Al—Cu, содержащий 4% Cu с добавками Mg, Si, а также

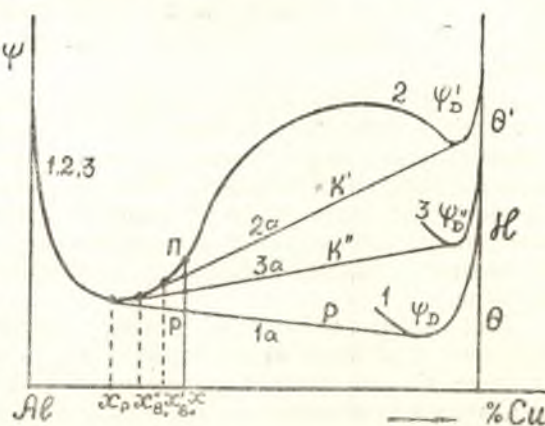


Рис. 10. Влияние примеси, образующей сложное интерметаллическое соединение  $x$  с основными компонентами сплава и не входящей в твердый раствор,—на положение  $\psi$ -кривых.

$\psi_I$  — кривые для гомогенных твердых растворов различных интерметаллических соединений в алюминии: 1.  $\theta - \text{CuAl}_2$ , 2.  $\theta' - \text{CuAl}_2$ , 3.  $x$  — сложное интерметаллическое соединение.

$\psi_p$  и  $\psi_K$  — кривые для гетерогенных смесей:

$$1a \cdot \theta + a, 2a \cdot \theta' + a', 3a \cdot x + a''.$$

нии от  $x_p$  до  $x'_p$ , но при этом не выделяется в составе интерметаллического соединения при старении закаленного сплава, а остается в твердом растворе.

Не трудно показать, что и в этом случае разность  $\Delta\psi_2$  увеличится по следующим причинам: при уменьшении растворимости  $x_p$  часть  $\psi_{II}$  кривой \*, соответствующая метастабильным состояниям твердого раствора, подымется выше и поэтому разность  $\Delta\psi_2 = \psi_{II} - \psi_K$  увеличится \*\* при одновременном смещении точки  $x_B$  в сторону меньших концентраций. Это вызовет дополнительный эффект старения, в том числе в сплавах с концентрациями  $x < x_{B0}$ .

Данный эффект несколько компенсируется тем, что при растворении новых компонентов в твердом растворе  $\psi_{II}$  кривая снижается. По этой причине элементы, не понижающие растворимости меди в алюминии, уменьшают эффект старения. К последним относится, например, железо (ср. работу Френкеля и Гейлер [5]).

Таким образом, о характере действия добавки третьего компонента на строение бинарного сплава можно судить по изменению растворимости на соответствующей диаграмме равновесия. Если добавка понижает растворимость второго компонента, эффект старения увеличивается, если же она увеличивает его растворимость, эффект старения уменьшается.

Вышесказанное подтверждается опытными данными. Известно, например, что при добавке магния и кремния в сплав Al—Cu (в количестве до 0,7%  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) растворимость меди в алюминии резко понижается. Так, по данным Гейлер [5] при 500° растворимость меди уменьшается с 4,5 до 2%. Вместе с тем, эта добавка резко увеличивает эффект старения (упрочнения) сплава. Повышение эффекта старения в различных многокомпонентных сплавах возможно как за счет понижения растворимости второго компонента в основном компоненте, так и за счет образования метастабильных интерметаллических соединений с меньшей свободной энергией, чем у соединения двух первых компонентов (например  $\theta' - \text{CuAl}_2$ ).

Термодинамическая интерпретация объясняет также влияние холодной деформации (прокатки, протяжки и т. п.), а также внешних механических усилий на эффекты старения сплавов.

Для механически деформированных сплавов  $\psi_{II}$  кривые располагаются выше, а их минимумы, в соответствии с принципом Ле-Шателье\*\*\*, смещаются в сторону большей или меньшей концентрации, чем для недеформированных сплавов. Например, если:

$$V_a < V_{\theta'},$$

где  $V_a$  и  $V_{\theta'}$  — удельные объемы твердого раствора и выделяющейся интерметаллической фазы, то минимум смещается в сторону большей концентрации растворителя.

Так как обычно интерметаллическая фаза значительно слабее деформируется, чем твердый раствор, то, кроме изменения кинетики распада пересыщенного твердого раствора, холодная обработка стареющих сплавов будет вызывать увеличение разности  $\Delta\psi_2$  (ср. рис. 10). Это соответствует росту упрочнения сплава до тех пор, пока не нарушается

\* При построении  $\psi_{II}$  кривой для многокомпонентного сплава можно сохранить масштаб, приняв сумму концентраций алюминия и меди равной 100%.

\*\* Это следует из качественных термодинамических соображений, а также из того, что уменьшение растворимости отвечает изменению энергии смешения [23].

\*\*\* Это обстоятельство не учтено в работах Осипова и других авторов [25, 26] предполагающих, что минимумы могут смещаться только в сторону большей концентрации растворителя.

регулярная связь между разнотипными решетками в первичных монокристалльных зернах твердого раствора (в противном случае наступает разупрочнение).

§ 4. Искусственное старение

Анализ литературных экспериментальных данных по упрочнению, разупрочнению и другим характерным явлениям после отпуска закаленных и естественно состаренных сплавов и рассмотрение диаграммы

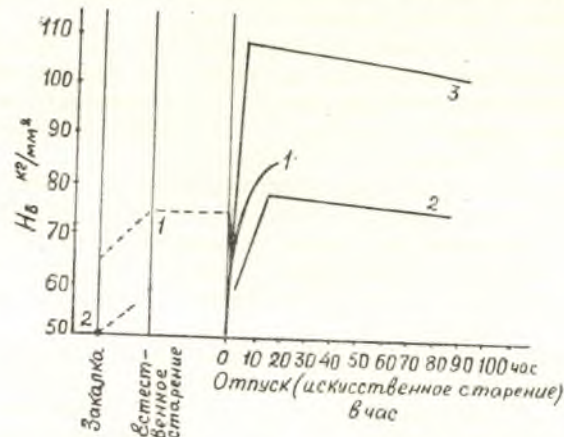


Рис.11. Упрочнение сплавов Al—Cu после различных режимов термической обработки и старения:  
Кривая 1—изменение твердости сплава, содержащего 4% меди, после закалки, естественного старения и отпуска при 150° (по Френкелю [5]).  
Кривая 2—то же после отпуска при 200° естественно состаренного сплава, содержащего 4,5% меди  
Кривая 3—то же после искусственного старения при 200° свежезакаленного сплава, (по Гейлер и Престону [5]).

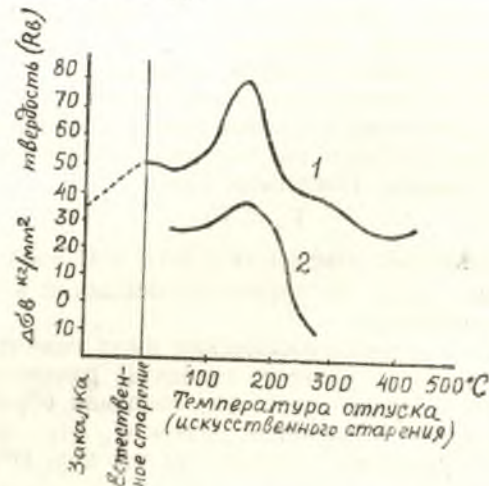


Рис. 12. Упрочнение сплавов Al—Cu в зависимости от температуры искусственного старения (отпуска).  
Кривая 1—изменение твердости сплава, содержащего 6% меди (по Кокубо и Хонда [5]).  
Кривая 2—изменение временного сопротивления разрыву ( $\Delta\sigma_{в}$ ) после искусственного старения сплава, содержащего 4,3% меди (по Портвену и Шевнару [5]).

равновесных и метастабильных состояний Al—Cu (рис. 5 и 8) указывают на несомненное различие между процессами естественного и искусственного старения в сплавах типа Al—Cu. Однако это различие иное, чем то, которое предполагает Петров [7], так как не только естественно состаренный, но и свежезакаленный сплав при  $x > x_{Л0}$  не является однородным твердым раствором [9].

К упомянутым явлениям относятся (см. работы Петрова [7], Мерики, Кокубо и Хонда, Портвена и Шевнара, Френкеля [9] и др.):

а) наличие минимума на кривой: прочность — время отпуска естественно состаренных сплавов (минимум соответствует явлению полного или частичного возврата, см. рис. 7, 11, 12);

б) «вторичное» упрочнение после длительного отпуска (несколько часов) обычно выше, чем после предшествовавшего ему естественного старения (см. рис. 11—14, табл. 1);

в) при оптимальных условиях искусственного старения закаленного сплава упрочнение выше, чем в естественно состаренном или отпущенном (см. рис. 11, 12).

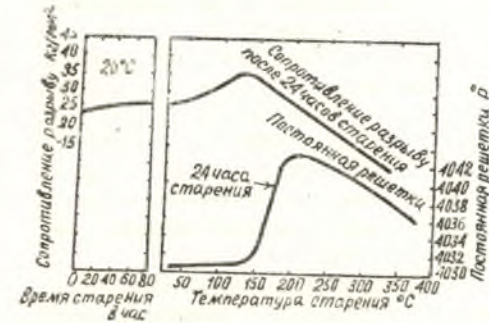


Рис. 13. Изменение периода решетки твердого раствора и сопротивления разрыву после естественного и искусственного старения закаленных сплавов Al—Cu, содержащих 5% меди (по Гелер и Заксу [13]).

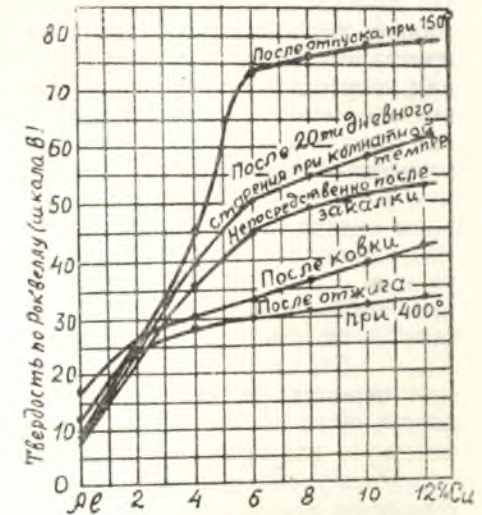


Рис. 14. Зависимость между твердостью и содержанием меди после различных режимов термической обработки и старения сплава Al—Cu (по Мерики [5]).

Таблица 1  
Изменение твердости в Al сплавах с различным содержанием меди после закалки, двухдневного естественного старения и после 6 час. отпуска (по данным Кокубо и Хонда [5])

Содержание меди в сплаве (в %)	Твердость $R_h$ (по Роквеллу)			Температура в °C, при которой достигается максимум твердости
	После закалки	После естественного старения	Максимальная после искусственного старения	
2	24	25	33	250
4	35	39	49	200
6	45	51	79	170
12	54	63	83	170

Подобные явления, происходящие при температурах искусственного старения, нельзя объяснить только рассмотренными выше процессами II и III рода. В соответствии с метастабильной и равновесной диа-

граммой сплавов Al—CuAl<sub>2</sub>, механизм искусственного старения обусловлен иным распадом твердого раствора, который будем называть распадом I рода. Этот вид распада отличается от II и III рода характером выделяющегося интерметаллического соединения, а от распада  $\alpha_{II} \rightarrow \alpha_{II} + \Theta$ , соответствующего переходу сплава в истинноравновесное состояние, тем, что связь между решетками распадающегося твердого раствора (пересыщенного относительно  $\Theta$  и ненасыщенного относительно  $\Theta'$ ) и соединения CuAl<sub>2</sub> остается регулярной. На возможность такой регулярной связи, а также регулярного сжатия решетки твердого раствора в процессе искусственного старения закаленного сплава или отпуска естественно состаренного, указывают данные микроскопического [6] и электронно-микроскопического анализа [9] о наличии взаимных ориентировок обеих решеток и данные рентгеноструктурного анализа сплавов Al—Cu [13, 5]. По данным рентгенанализа период решетки закаленного, то-есть максимально пересыщенного твердого раствора, после его распада остается практически без изменений в процессе и после завершения естественного или искусственного старения сплава Al—Cu (см. табл. 2 и рис. 13). При высоких температурах, а также при длительных выдержках при 170—200° (24 часа, рис. 13) рост периода решетки можно приписать ослаблению регулярной связи между твердым раствором и вновь выделяющимися или ранее выделившимися частичками, что сопровождается разупрочнением сплава. Уменьшение периода при отпуске выше 200° в течение суток, наряду с еще более значительным разупрочнением (рис. 13), связано уже не с регулярным сжатием решетки твердого раствора, а с частичным растворением в нем меди и отсутствием процесса распада при комнатной температуре (пока концентрация раствора еще не превышает  $X_{B_0} \sim 1,5\%$  Cu, см. рис. 5, 8). Как видно из таблицы 2 и рис. 9, значение периода решетки твердого раствора после получасового отпуска закаленного сплава Al—Cu, содержащего 5% меди, действительно соответствует квазиравновесной концентрации  $x_{B_0} \approx 1,5\%$  Cu.

Рост упрочнения при искусственном старении (по сравнению с естественным старением) можно приписать повышенному объемному несоответствию [15] при регулярном распаде I рода между сопрягающимися кристаллическими решетками, так как значение средних атомных объемов в  $\alpha$  ( $\alpha'$ ),  $\Theta$  и  $\Theta'$ -фазах составляет:

$$\bar{\omega}_{Al} = 16,5 \text{ \AA}^3, \quad \bar{\omega}_{\Theta} = 14,9 \text{ \AA}^3 \quad \text{и} \quad \bar{\omega}_{\Theta'} = 15,8 \text{ \AA}^3.$$

Наглядное представление о метастабильных фазовых превращениях при искусственном старении закаленных сплавов и при отпуске естественно состаренных (при температуре  $T_1$ ) дают рисунки 2, 3 и диаграмма равновесных и метастабильных состояний Al—Cu (рис. 5 и 8).

Таблица 2

Изменение периода решетки твердого раствора после различной термической обработки  
Сплав алюминия с 4,5% меди (поликристалл)  
(по данным Гейлер и Престона [3])

Вид термической обработки образца	Нагрев до 400° и		
	медленное охлаждение в течение		закалка, естественное старение
	9 суток	1 суток	
Параметр $a$ (Å) . . .	4,0408	4,037	4,031

Сплав алюминия с 5% меди (монокристалл)  
Закалка с 525° в ледяной воде  
(по данным Гелер и Закса [13])

Вид термической обработки образца	Закаленный и экспонированный		Закалка и 24-час. отпуск при температуре		Отжиг 400° 1/2 часа, затем 300° 1/2 часа и охлаждение в печи		
	15 часов	3 суток	150°	200°			
Параметр $a$ (Å) . . . .	4,0307	4,0307	4,0317	4,0414	4,0392		
После закалки и получасового отпуска при температуре . . . . .	50°	100° и 150°	200° и 220°	255°	300°	350°	400°
Параметр $a$ (Å) . . . .	4,0306	4,0309	4,0307	4,0348	4,0398	4,0379	4,0378

При этом на рис. 2, относящемся к распаду II рода, надо произвести следующую замену в обозначениях:

$K$  на  $P_1$ ,  $\psi_{\Theta'}$  на  $\psi_{\Theta_1}$ ,  $\alpha'$  на  $\alpha_1$ ,  $\Delta\psi_2$  на  $\Delta\psi_{21}$  и т. п.,

где  $P_1$  — состояние сплава после регулярного распада I рода;  
 $\Theta_1$  — интерметаллическая  $\Theta$ -фаза (CuAl<sub>2</sub>) в высокодисперсном состоянии, а  $\psi_{\Theta_1}$  — ее свободная энергия;  
 $\alpha_1$  — твердый раствор, регулярно сопряженный с  $\Theta_1$ -фазой и пересыщенный относительно истинноравновесного  $\alpha_{II}$  (при температуре  $T_1$  искусственного старения);  
 $\Delta\psi_{21}$  — убыль свободной энергии при переходе из  $P_1$  в  $P_1$  состояние (см. рис. 2); причем  $A_1 = \Delta\psi_{21}$  соответствует максимальной работе, частично затрачиваемой на регулярное сопряжение  $\alpha_1$  и  $\Theta_1$  (внутри первичных монокристаллических зерен твердого раствора).

Общие (качественные) термодинамические соображения указывают на наличие следующих неравенств:

$$\psi_{\Theta} < \psi_{\Theta_1} < \psi_{\Theta'}; \quad x_{II} < x_{II'} < x_{B_0}; \quad |\Delta\psi_2| < |\Delta\psi_{21}| \quad \text{и т. д.},$$

так как предполагается, что повышение свободной энергии  $\Theta$ -фазы вызывается только повышенной ее дисперсностью ( $\Theta_1$ ), а не переходом в иную модификацию ( $\Theta'$ ).

Из рисунка 8 следует, что при отпуске естественно состаренных сплавов с концентрацией  $x$  в пределах  $x_{B_0} < x < x_{L_0}$  эффект «вторичного» упрочнения должен возрастать с температурой отпуска (до тех пор, пока не нарушается регулярное сопряжение). При температурах ниже точки  $T_B$  (возврата) для сплава с данной концентрацией  $x$  возврат, равно как и упрочнение при искусственном старении, окажутся неполными из-за неполного растворения выделений II рода.

При повышенных температурах отпуска:  $T_1 > T_B$  возврат и последующее «вторичное» упрочнение окажутся более полными. Для сплавов, содержащих 2% меди, максимум упрочнения наблюдается при температуре  $\approx 225^\circ$  [9] (см. табл. 1), а для  $x > x_{L_0}$  максимум смещается в область более низких температур. Например, при  $x = 4\%$  Cu

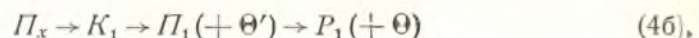
$T_{max} \sim 200^\circ$ ; при  $x = 5\%$  и выше  $T_{max} \cong 150^\circ - 170^\circ$ , и эта температура остается практически неизменной вплоть до концентраций  $x \parallel 12\% \text{ Cu}^*$ .

Вышеуказанные процессы при отпуске естественно состаренных сплавов при  $x_{B_0} < x < x_{L_0}$  соответствуют следующей схеме превращений:



где  $P_1$  — искусственно состаренный микрогетерогенный сплав ( $x_1 + \theta_1$ ).

При искусственном старении свежезакаленных сплавов с концентрацией  $x < x_L$  при температуре, отвечающей точке возврата  $x_{B_1}$  сплава, регулярный распад I рода начинается со второй стадии схемы (4a), т. е.  $P \rightarrow K_1$ . При температурах  $T_1 < T_B$  упрочнение ниже максимального, вследствие малого количества выделений I рода. Согласно рисункам 5 и 8, распаду I рода должен предшествовать распад II рода вплоть до достижения твердым раствором концентрации  $= x_1$ , соответствующей точке возврата  $T_1$ . Это отвечает усложненной схеме превращений:



где  $P_x$  — закаленный однородный твердый раствор;

$K_1$  — продукт его распада II рода при температуре  $T_1$ ;

$P_1$  — метастабильный твердый раствор с концентрацией  $x_1$ , при которой начинается регулярный распад I рода.

Эффект искусственного старения при  $T_1 < T_B$  оказывается неполным, так как частично выделяющаяся при переходе  $P_x \rightarrow K_{x_1}$  фаза  $\theta'$  после некоторой выдержки при  $T_1 > T_{B_0}$ , повидимому, теряет регулярную связь с решеткой твердого раствора, подвергаясь коалесценции и необратимому превращению в более равновесную форму.

Превращения при искусственном старении свежезакаленных сплавов с концентрацией  $x > x_{L_0}$  еще более существенно отличаются от превращений при отпуске естественно состаренных сплавов с такой же концентрацией и при той же температуре. На рис. 3 пунктирная линия  $K'$  отвечает микрогетерогенному распаду закаленного абсолютно неустойчивого гомогенного твердого раствора. В процессе естественного старения сплав из  $K'$  переходит в  $K$ -состояние. Поэтому при отпуске естественно состаренного сплава растворение частичек III рода должно начинаться при более высокой температуре ( $T_B$ ), чем при нагреве свежезакаленного сплава ( $T_{B'}$ ). При низкотемпературном искусственном старении часть выделений III рода остается нерастворенной и может коалесцировать (ср. данные [9]).

Таким образом, при  $x > x_{L_0}$  искусственное старение сплава Al — Cu состоит из стадий:

- частичного или полного растворения частичек III рода;
- распада II рода (промежуточная стадия) и
- распада I рода.

А при отпуске естественно состаренного сплава:

- полного или частичного растворения частичек II рода и, вероятно, коалесценции и превращения в более стабильную форму выделений III и II рода и
- распада I рода (с пониженным количеством регулярных выделений I рода).

Указанными микродиффузионными превращениями III, II или I рода, а также «обратимыми» процессами (растворением ранее выделившихся

\* Снижение  $T_{max}$ , повидимому, связано с коалесценцией частиц III и, возможно, II рода и с ослаблением регулярной связи между сопрягающимися решетками при повышенных температурах (для сплавов с высоким содержанием меди).

ся частичек III или II рода) и «необратимыми» процессами (коалесценцией и превращением в более стабильную форму выделений III, II или I рода) объясняются упрочнение, разупрочнение и другие явления, наблюдаемые при многообразных видах тепловой обработки стареющих сплавов типа Al — Cu. Эти превращения, повидимому, характерны и для других стареющих сплавов, в которых имеют место процессы естественного и искусственного старения.

Кривая 4 на рис. 8 представляет границу неполного распада пересыщенного твердого раствора при разных температурах искусственного старения (или отпуска) и постоянном времени выдержки. Для более полного изображения этой границы (двухмерной области) требуется трехмерная диаграмма в координатах:  $T - x - t$ , где  $t$  — время выдержки, считая от момента полного возврата, то-есть перехода сплава в однородный твердый раствор (фигуративная точка лежит на кривой 2). На плоской диаграмме  $T - x$  (рис. 8) должно быть бесчисленное семейство кривых 4, располагающихся между кривыми 1 и 2, причем ближе к 1 в области высоких температур и ближе к 2 — в области низких температур (до слияния их).

Таким образом при искусственном старении (отпуске) процесс распада не доводится до его завершения и практически полностью прекращается при охлаждении до комнатной температуры. Концентрация твердого раствора  $x_{P_1}$  оказывается в пределах:  $x_{P_0} < x_{P_1} < x_{B_0}$ , следовательно, «фазовые» превращения прекращаются ввиду отсутствия условий для макро- и микродиффузионных процессов (ложное равновесие). Это, однако, не мешает сохранению регулярной связи, возникающей в процессе искусственного старения, и более повышенному запасу упругой энергии сплава по сравнению с естественно состаренным.

Существенно отметить, что между границами 1- и 2 должна также располагаться линия (имеющая иную форму, чем 4), соответствующая максимально возможной упругой энергии сплава, максимальным искажениям регулярно сопряженных решеток. Для различных свойств сплавов, например, для упрочнения, электросопротивления и т. п., это соответствует семейству кривых, отвечающих оптимальным значениям свойств. Величина  $\Delta\phi_{1,2}$  может служить приближенной мерой накопления упругой энергии и изменения вышеуказанных свойств до тех пор, пока не наступает нарушение регулярной связи.

Естественно, что экспериментальное изучение диаграмм в координатах  $T - x - t$  для оптимальных значений важнейших физических свойств различных сплавов представляет большой практический интерес.

Вышеуказанные соображения являются общими для большого класса сплавов, в том числе и для сталей. В частности, по мере повышения температуры  $T$  и продолжительности  $t$  отпуска закаленных сталей, процессы распада мартенсита и остаточного аустенита, с выделением карбидов (или нитридов и других интерметаллических соединений), также проходят стадию накопления упругой энергии сплава до максимума, благодаря регулярному сопряжению двух или нескольких разнотипных кристаллических решеток. В дальнейшем, по мере роста  $T$  и  $t$ , регулярная связь ослабевает. Соответствующие свойства, значения максимальной упругой энергии и  $T_{max}$  зависят от содержания легирующих элементов, а также от предистории сплава.

Число типов регулярного распада пересыщенных твердых растворов (или число видов старения — естественного или искусственного) определяется числом возможных квазиравновесных состояний фаз, образующих между собой регулярную связь. Например, для сплавов, в которых отсутствуют метастабильные модификации интерметаллической фазы

типа  $\theta'$  —  $\text{CuAl}_2$ , возможен только один тип старения (в определенном диапазоне температур и концентраций твердого раствора).

В заключение отметим, что диаграмма  $\text{Al}-\text{Cu}$ , изображенная на рис. 5 и 8, только качественно (приблизительно) описывает основные физико-химические превращения при естественном и искусственном старении, отпуске, возврате и т. п. явлениях. Эта диаграмма требует, конечно, уточнения в положении метастабильных точек, линий и областей путем систематических исследований выделений I, II и III рода, процессов их коалесценции и т. п. (методами электронной микроскопии, рентгенанализа и проч.).

Кроме того, вышеизложенные термодинамические соображения и диаграммы не учитывают специфических особенностей кинетики распада пересыщенного твердого раствора и условий кристаллогеометрического соответствия между кристаллическими решетками метастабильных фаз. Например, в различных участках сплава  $\text{Al}-\text{Cu}$  микродиффузионные процессы, осуществляющие переход к квазиравновесному  $K$ -состоянию (или к ложноравновесному  $P_1$ -состоянию), протекают с неодинаковой скоростью, так как монокристалльные зерна твердого раствора отличаются разной ориентировкой, неоднородностью распределения концентраций компонентов и внутренних напряжений и т. п. Поэтому в соседних зернах состаренного сплава в электронном микроскопе обнаруживается различная степень распада [9, 10].

Термодинамическая интерпретация указывает предельные квазиравновесные состояния, к которым реальные сплавы только лишь приближаются при различных условиях старения (или низкотемпературного отпуска)\*. Однако даже в таком приближении многообразные явления в стареющих сплавах качественно описываются вполне удовлетворительно.

Как видно из вышеизложенного, применение учения о гетерогенном равновесии к метастабильным состояниям в стареющих бинарных и многокомпонентных сплавах приводит к наглядной картине и позволяет качественно обнаружить общие закономерности. Данный метод может служить для практического руководства при изыскании новых составов и способов обработки стареющих сплавов с повышенными механическими характеристиками, так как он указывает направление изменений в эффектах старения при изменении какого-либо из определяющих его параметров.

### Выводы

1. На основании термодинамической интерпретации метастабильных превращений в стареющих сплавах и экспериментальных данных различных авторов построена приближенная диаграмма метастабильных состояний сплавов типа  $\text{Al}-\text{CuAl}_2$ .

2. Указанная диаграмма объясняет различные «фазовые» превращения при естественном и искусственном старении, при отпуске естественных состаренных сплавов, явлениях полного и неполного возврата и т. п.

3. Рассмотрены причины «аномальных» изменений структуры и различных физических свойств сплавов. В частности, объясняются явления «точечных» выделений в закаленных алюминиевых сплавах, обнаруженных в электронном микроскопе; полного и неполного возврата; «вторич-

\* В реальных условиях имеют место отклонения от диаграммы метастабильного равновесия, так как при низких температурах квазиравновесное состояние достигается очень медленно, а при высоких температурах процессы распада и коалесценции приближают сплав к истинному равновесию.

ного» упрочнения при отпуске естественно состаренных сплавов; влияние примесей в сплавах типа дуралюмин и прочие эффекты при естественном и искусственном старении и других видах обработки стареющих сплавов.

4. Предлагаемая термодинамическая интерпретация является общей для большого класса сплавов. Она указывает направление изменений в эффектах старения при изменении термодинамических параметров системы и может быть использована для улучшения механических характеристик промышленных сплавов.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Курдюмов Г. В. Журнал технической физики, **18**, 999, 1948.
- [2] Конобецкий С. 1. Изв. АН СССР, серия хим. № 5, 1209, 1937; ЖЭТФ **13**, 185, 200, 418, 1943.
- [3] Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, 1950.
- [4] Пинес Б. Я. ЖЭТФ, **18**, 29, 1948.
- [5] Сборник «Старение металлов», под ред. Д. А. Петрова, ОНТИ, 1936.
- [6] Кальве И., Жаке П., Гинье А. — J. Inst. Met. **65**, 121, 1939; Гинье А. „Nature“, **142**, 569, 1938.
- [7] Петров Д. А. Изв. сект. физ.-хим. анализ. АН СССР, **16**, 211, 1941.
- [8] Гейслер А. и Келлер С. Metals technology, № 10, 1946.
- [9] Буйнов Н. Н. и Леринман Р. М. ДАН СССР, **74**, 707, 929, 1950.
- [10] Кушта Г. П. и Палатник Л. С. См. настоящий сборник, стр. 131—133.
- [11] Престон Г. Proc. Roy. Soc. (A) **167**, 526, 1938; Phil. Mag. **26**, 855, 1938. Proc. Phys. Soc. (L) **52**, 77, 1940.
- [12] Корнилов И. И. Изв. сект. физ.-хим. анализа, АН СССР, **20**, 294, 1950.
- [13] Гелер Ф. и Закс Г. Metallwirtschaft, **8**, 671, 1929.
- [14] Данков П. Д. ДАН СССР, **2**, 548, 1939; ЖФХ, **20**, 853, 1946.
- [15] Палатник Л. С. ДАН СССР, **78**, 1141, 1951.
- [16] Гиббс В. Термодинамические работы ГИТТЛ, 1950.
- [17] Розебум Б. Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre (1904).
- [18] Млодзеевский А. Б. Теория фаз. ОНТИ, 1937.
- [19] Сирота Н. Н. ДАН СССР, **74**, 1105, 1950; Изв. сект. физ.-хим. анализа АН СССР, **20**, 326, 1950.
- [20] Курнаков Н. С. Введение в физикохимический анализ. ОНТИ, 1936.
- [21] Лашко Н. Ф. и Сергеев Г. Я. О новых путях упрочнения дуралюмина. Издан. В.-В. инж. акад. им. Н. Е. Жуковского, «Технические заметки», выпуск 15, 1946.
- [22] Гуляев А. П. и Трусова Е. Ф. ЖТФ, **20**, 66, 1950.
- [23] Пинес Б. Я. ЖЭТФ, **13**, 411, 1943.
- [24] Палатник Л. С. Ученые записки ХГУ, **35**, 113, 1950; Изв. АН СССР, сер. физ. **15**, 80, 467, 1951.
- [25] Осипов К. А. Изв. АН СССР, отд. техн. наук, № 9, 1372, 1949.
- [26] Осипов К. А. и Стоюхин Б. П. ДАН СССР, **80**, 627, 1951.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО АУСТЕНИТА И ИЗМЕНЕНИЕ ТВЕРДОСТИ В ЦЕМЕНТИРОВАННОМ СЛОЕ СТАЛИ 12Х2Н4А

*Н. Н. Овчаренко*

В данной работе исследовалось распределение остаточного аустенита и изменение твердости в цементированном слое легированной стали 12Х2Н4А после различных видов термической обработки. Методика исследования заключалась:

- 1) в послойном химическом анализе на углерод;
- 2) в измерении твердости на различной глубине цементированного слоя;
- 3) в рентгеноструктурном определении количества остаточного аустенита на различной глубине цементированного слоя.

Концентрация углерода определялась на глубине 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 и 1,5 мм от поверхности цементированного слоя, причем стружка для химического анализа снималась толщиной 0,05 мм.

Для замера твердости и определения количества остаточного аустенита по глубине цементированного слоя образцы изготавливались так, чтобы распределение углерода по глубине цементированного слоя приближалось к распределению его в цементированных изделиях из стали соответствующей марки. Этого мы добивались, чтобы лучше проследить за процессами, происходящими в цементированном слое. Для этого цементации подвергалась заготовка размером  $20 \times 20 \times 200$  мм<sup>3</sup>, причем цементировались две противоположные грани, а другие две и торцы покрывались защитной краской. От заготовки были отрезаны пластины толщиной 3 мм, включающие весь цементированный слой, а затем со стороны сердцевины пластина отшлифовывалась до толщины 2,2 мм. Из этих пластин вырезались образцы размером  $10 \times 15 \times 2,2$  мм.

Образцы подвергались термической обработке. Нагрев под закалку производился до температуры 820°С с последующей изотермической выдержкой при температурах 600, 520, 450, 400, 350 и 280°С от 2 до 180 минут. Обезуглероживание не имело места, так как при проведении термообработки были приняты все меры предосторожности от возможного окисления. Затем образцы сошлифовывались со стороны цементированной поверхности последовательно на глубину 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0 и 1,3 мм на плоскошлифовальном станке с магнитной плитой. Стружки снимались на глубину 0,02 мм, причем заметного разогрева образцов не происходило. На поверхности, получаемой после сошлифования на указанную глубину, замерялась твердость и производилась рентгенсъемка. Для уменьшения влияния глубины отпечатка на значение твердости каждого измеряемого слоя замер твердости производился на приборе Роквелла по шкале  $R_{\alpha}$ . Рентгенсъемка производилась по методу шлифа. Остаточный аустенит определялся визуально [1] с учетом влияния раз-



личных факторов, зависящих от угла  $\theta$  (Вульфа—Брегга) и угла  $\beta$  между первичным пучком и плоскостью образца [2].

В таблице и на рис. 1 приводятся данные послойного химического анализа на углерод в цементированном образце. Для повышения точности анализа стружка снималась с площади 40 см<sup>2</sup>.

Распределение углерода по глубине цементированного слоя

Расстояние от поверхности в мм	0,02	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
Содержание углерода в %/0/0	1,3	1,02	0,88	0,70	0,52	0,47

Содержание углерода от поверхности к сердцевине непрерывно уменьшается и на глубине 1,5 мм составляет 0,47%. Эвтектондный состав (по углероду) для этой стали наблюдается на глубине ~ 0,9 мм.

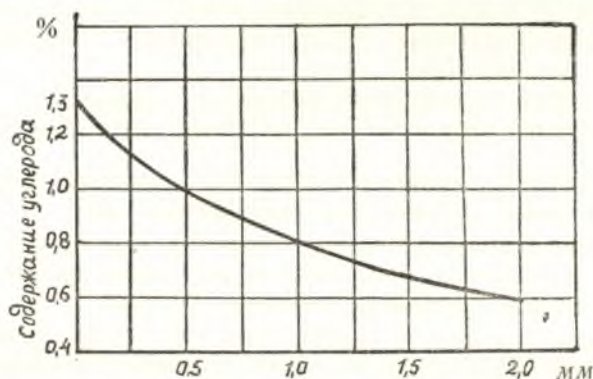


Рис. 1.

Прямолинейная экстраполяция кривой концентрации углерода от поверхности до содержания в сердцевине (0,17%) указывает на глубину диффузии углерода ~ 3 мм.

На рис. 2 и 3 показаны результаты послойного измерения твердости и концентрации аустенита в образцах после различной термообработки. Наибольшего значения твердость достигает на глубине 0,4—0,7 мм, превышая твердость на поверхности на 3—4 единицы по  $R_c$  и на 4—6 единиц выше наименьшей твердости, наблюдаемой на глубине 0,05—0,1 мм.

На поверхности цементированного слоя остаточного аустенита не обнаружено ни на одном из исследуемых образцов. Заметное количество остаточного аустенита наблюдается на глубине 0,1 мм и достигает максимального значения ~ 65—70% на глубине 0,2—0,4 мм, а затем уменьшается и обнаруживаются только следы аустенита на глубине 1,3 мм.

Отметим, что металлографически ни в одном из образцов аустенит не обнаруживается в виде обособленных участков. Рентгенографически обнаруженный аустенит соответствует основному полю, на фоне которого расположены видимые в микроскоп иглы мартенсита. Ход кривых твердости не соответствует кривой распределения углерода по глубине цементированного слоя. Обычно считается [3], что твердость на поверхности имеет максимальное значение и непрерывно уменьшается с глубиной цементированного слоя вместе с понижением концентрации углерода. Аналогичную картину следовало бы ожидать также и в распределении

количества остаточного аустенита. Однако в данной работе обнаружено, что твердость меняется по более сложному закону: с минимумом и максимумом по глубине слоя (рис. 2).

Таким образом, градиент концентрации углерода по глубине не является единственным параметром, обуславливающим изменение свойств цементированного слоя.

При шлифовке образца на глубину 0,2 мм количество остаточного аустенита на вновь полученной поверхности не изменялось при повторной закалке и составляло ~ 50%. Это говорит о том, что уменьшение концентрации аустенита на поверхности цементированного образца не может быть приписано напряженному состоянию образца.

Относительно аномального распределения твердости и остаточного аустенита можно предположить следующее:

1. Полному распаду аустенита на поверхности способствуют избыточные мелкие карбиды, играющие роль зародышевых центров кристаллизации. Это соображение приводится и в литературе [4]. Однако в данном случае продуктом превращения аустенита является мартенсит, а, как известно, для этого наличие центров кристаллизации в виде избыточных карбидов не имеет значения.

2. Несовпадение максимумов твердости и концентрации аустенита связано с методикой измерения твердости, так как отпечаток имеет сравнительно большую глубину. Однако это могло бы привести только к смещению всей кривой, но не к монотонному характеру ее.

3. Наиболее естественным остается предположение, что аустенит в поверхностном слое и аустенит внутри образца отличаются между собой различным содержанием легирующих элементов.

Это обстоятельство может существенно сказаться на характере распределения фаз в поверхностном слое образца (отсутствие аустенита при повышенном содержании сложных карбидов типа [(Fe, Cr)<sub>3</sub>C<sub>2</sub>]).

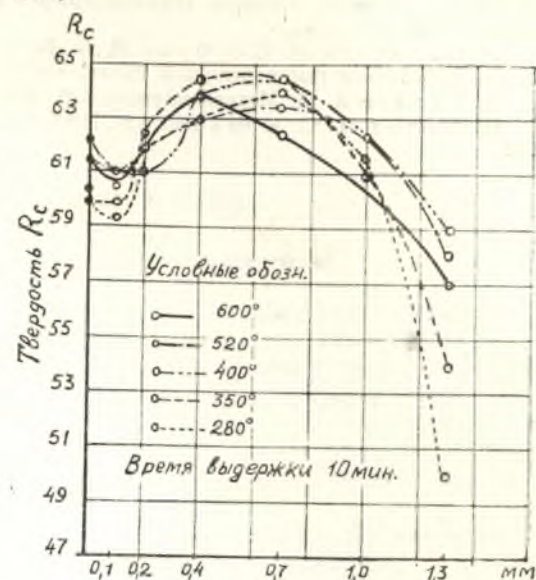


Рис. 2.

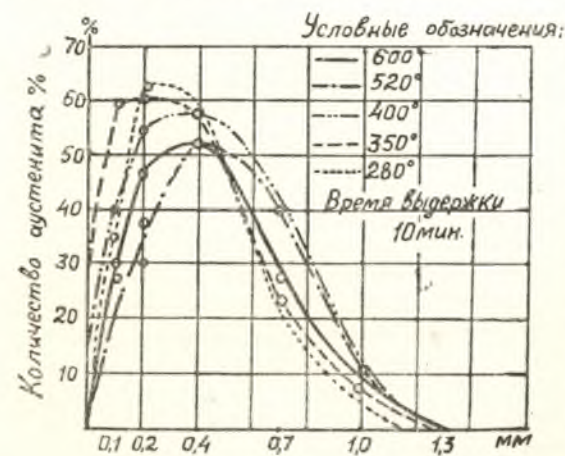


Рис. 3.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Нечволодов. Рентгенографический метод количественного определения остаточного аустенита. Сборник «Рентгенография в применении к исследованию материалов», 1936, стр. 514.

[2] Палатник Л. С. и Фукс М. Я. Рентгенографическое исследование термически обработанной быстрорежущей стали. Ученые записки ХГУ, 30, 213, 1950.

[3] Гуляев А. П. Металловедение, стр. 278, 1948.

[4] Мороз Л. С. и Шураков. Проблема прочности цементированного слоя, 1947.

## О СТАРЕНИИ СТАЛИ

Г. П. Кушта и Л. С. Палатник

Теоретический и практический интерес, вызываемый явлениями старения сплавов, привлекал внимание многих исследователей [1, 2, 3, 4, 5]. С. Т. Конобеевский создал стройную теорию явлений старения сплавов, показав, что при естественном и искусственном старении имеет место распад пересыщенного твердого раствора и выделение частиц упрочняющей фазы [1]. Однако, эта теория не могла быть проверена прямым экспериментом до введения в практику металлографического исследования электронного микроскопа.

В последние годы с помощью методики электронномикроскопического исследования установлена связь между явлениями старения и мозаичной структурой кристаллов [6]. Показано, что при естественном старении дуралюмина имеет место выделение субмикроскопических частиц на границах блоков мозаики в кристаллитах исходного твердого раствора. Процесс выделения сопровождается дроблением мозаичных блоков, обусловленным возникающими при этом «микронапряжениями».

Современная теория механических свойств металлов приводит к выводу, что в первом приближении сопротивление сдвигу является величиной обратно пропорциональной величине блока мозаичной структуры. Это обстоятельство вызывает упрочнение и другие изменения свойств.

Наряду с известными преимуществами стареющие сплавы обладают тем существенным недостатком, что наличие внутрикристаллических выделений приводит иногда к таким нежелательным явлениям, как интеркристаллитная коррозия дуралюмина [8].

В настоящей работе была поставлена задача исследовать с помощью электронного микроскопа субмикроструктурные изменения, происходящие при старении технического железа (стали марки 10КП).

Процесс старения стали 10КП контролировался по изменению твердости ( $R_B$ ), и ударной вязкости ( $a_k$ ). Испытания показали, что в стали 10КП после ее закалки от температуры 680°С идет процесс старения, интенсивность которого нарастает в ходе естественного старения в течение 10—12 дней, а при искусственном старении достигает максимума при 50°С. Твердость ( $R_B$ ) изменяется при этом от 62—64 до 75—77 единиц, а ударная вязкость снижается соответственно от 9 до 6,5 кгм/см<sup>2</sup>.

Для изготовления микрошлифов использовались половинки образцов после испытания на ударную вязкость. Микрошлифы готовились, протравливались и промывались в соответствии с методикой, применяемой в электронной микроскопии [7].

Электронномикроскопическое исследование явления старения производилось с помощью методики получения слепков, не связанной с нагреванием образца или приложением к нему давления. Применявшаяся методика основана на использовании 0,75—1,0% раствора полисти-

рола в амилацетате в качестве материала для получения негативных (одноступенчатых) полистироловых слепков.

Капля полистиролового раствора наносится на исследуемый микрошлиф и после высыхания образует на нем пленку (негативный слепок) толщиной 400—600 Å. Микрошлиф с образовавшейся на нем пленкой погружается в насыщенный раствор хлорной ртути. Затем на микрошлифе, под слоем раствора, проводятся царапины иглой, разрезающей пленку на отдельные квадратики со стороной ~ 3 мм. Отслоение слепков происходит в 2% растворе соляной кислоты через 10—20 минут (если произведена предварительная «затравка» образца в растворе хлорной ртути). Каждый слепок после отделения его в растворе соляной кислоты подвергается отмывке от загрязнений в четырех специальных промывных растворах [7].

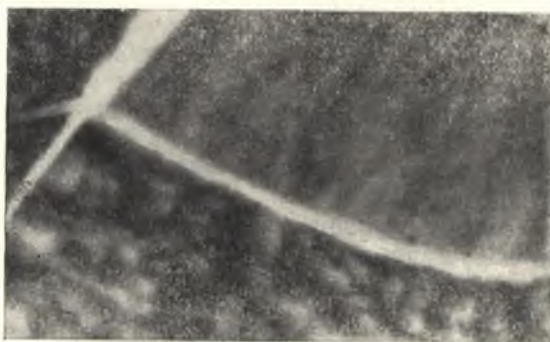


Рис. 1. Сталь 10 КП после 9 дней естественного старения ( $\times 11400$ ).

Просмотр и фотографирование слепков велись в электронном микроскопе типа ЭМ-100 при напряжении 40 кВ. Обычно применяемое электронномикроскопическое увеличение составляло 2500—7000 раз.

Образцы стали 10КП непосредственно после закалки и в первые три дня старения при комнатной температуре не обнаруживают мозаичной структуры ферритных зерен. На электронномикрофотографиях наблюдаются лишь тонкие линии границ ферритных зерен, поверхность которых остается гладкой.

Иначе выглядит поверхность ферритных зерен на электронномикрофотографиях образцов, подвергавшихся старению в течение 5—7 дней. Поверхность ферритных зерен на этих электронномикрофотографиях обнаруживает рельефность: выявляются отдельные блоки мозаики монокристалльного зерна. Наблюдаемая картина аналогична той, которая имеет место при старении дуралюмина [6].

В процессе старения нарастает эффект мозаичности зерен и происходит дробление мозаичных блоков. Одновременно с этим повышается твердость образцов и снижается их ударная вязкость. Интенсивность процесса старения различна в разных зернах одного и того же образца (рис. 1).

Образцы, старевшие при комнатной температуре свыше 10—15 дней, не обнаруживают дальнейшего изменения мозаичной структуры. Твердость и ударная вязкость этих образцов также остаются неизменными.

При температуре старения 50°С достигается максимальная твердость стали 10КП и одновременно с этим наблюдается минимальный размер мозаичных блоков ферритного зерна. Если старение происходит

при 100°С, твердость образцов снижается и соответственно этому наблюдается укрупнение мозаичных блоков.

Средний размер поперечника мозаичных блоков составляет приблизительно 0,4  $\mu$  для ферритных зерен после естественного старения при комнатной температуре, ~ 0,2  $\mu$  — для зерен, подвергнутых старению при 50°С, и ~ 0,5  $\mu$  — для зерен, подвергнутых старению при 100°С.

Данные настоящей работы согласуются с теорией С. Т. Конобеевского, согласно которой процесс естественного старения является начальным этапом распада пересыщенного твердого раствора.

Процесс старения технического железа можно представить себе как распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора, идущий с выделением высокодисперсных частиц метастабильной фазы (по аналогии с процессом старения алюминиево-медного сплава, идущим с выделением частиц метастабильной интерметаллической фазы).

Выделение метастабильной фазы приводит к изменению мозаичной структуры зерна феррита, обнаруживаемому с помощью электронного микроскопа. Указанное изменение мозаичной структуры ферритного зерна рентгенографически наблюдал Б. М. Ровинский [9].

Таким образом при старении технического железа происходит распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора, при котором субмикроструктурные выделения имеют место внутри данного элемента мозаики монокристалльного зерна по границам мозаичных блоков. Такой характер распада обуславливает явление возврата при старении, изученное Д. А. Петровым [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Конобеевский С. Т. Изв. АН СССР. Серия хим., № 5, 1209, 1937. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 13, 185, 200, 418, 1943.  
 [2] Петров Д. А. Изв. сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР 16, 211, 1946.  
 [3] Курдюмов Г. В., Каминский Э. З. и Эйтин Р. И. Журн. техн. физики, 13, 561, 1943.  
 [4] Лившиц Б. Г. и Цупрун Л. И. Журн. техн. физики, 16, 1319, 1946.  
 [5] Буйнов Н. Н. и Леринман Р. М. ДАН СССР, 74, 707, 1950.  
 [6] Гейслер А. и Келлер С. Metals Technology. Октябрь, 1956.  
 [7] Гайденрайх Р., Старки Л., Вудс Х. Journal of Applied Physics, 17, 127, 1946.  
 [8] Лашко Н. Ф., Сергеев Г. Я. и Чичагов В. В. Труды Военно-Воздушной Академии им. Жуковского, Оборонгиз, 1945.  
 [9] Ровинский Б. М. Журнал технической физики, 12, 679, 1942; 16, 1291, 1946

## ХРОНИКА

### РЕНТГЕНОВСКОЕ СОВЕЩАНИЕ

25—26 января 1952 г. при Харьковском государственном университете им. А. М. Горького состоялось совещание по светосильным источникам монохроматического рентгеновского излучения, созванное Комиссией по рентгенографии при Отделении физико-математических наук Академии наук СССР совместно с Харьковским университетом.

В совещании приняло участие более 90 делегатов — представителей научных учреждений и заводских лабораторий из гг. Москвы, Ленинграда, Киева, Харькова, Днепропетровска, Воронежа, Жданова и др.

Открывший совещание проректор ХГУ по учебной части доц. Д. П. Назаренко отметил во вступительном слове важность развития и подъема на более высокий уровень методов научного исследования, применяемых в промышленности, — в частности, рентгеноструктурного анализа.

Основной темой совещания был вопрос о рентгеновских трубках с особо острым фокусом для структурного анализа, впервые разработанных и осуществленных в 1947 г. в Харьковском университете и Физико-техническом институте под руководством проф. Б. Я. Пинеса.

В связи с острым фокусом указанные трубки являются светосильными и дают возможность существенно (в 10—15 и более раз) снижать экспозиции при рентгеноструктурной съемке, позволяя одновременно повысить разрешающую способность (более тонкие линии на рентгенограммах).

Делегатам совещания демонстрировалась работа острофокусных рентгеновских трубок в лабораториях Харьковского университета, а также Института огнеупоров и Института металлов. Осмотр лабораторий явился существенной частью работы совещания.

В двух заседаниях (происходивших под председательством члена-корреспондента Академии наук СССР Н. В. Белова и проф. Г. С. Жданова) было заслушано 7 докладов об острофокус-

ных трубках и применении их в сочетании с фокусирующими камерами и светосильными монохроматорами. Проф. Б. Я. Пинес в своем докладе привел расчетные оценки возможного повышения удельной нагрузки и оптимального размера фокальных пятен у трубок с особо острым фокусом с точки зрения повышения светосилы и разрешающей способности рентгеноструктурного анализа, указав, что достигаемые в конструкции трубок ХГУ — ФТИАН фокальные пятна площадью  $\sim 0,005 \text{ мм}^2$  близки к оптимальным.

Работа проф. Б. Я. Пинеса и ст. науч. сотр. В. С. Когана, которую докладывал В. С. Коган, содержала описание острофокусной трубки с пучком рентгеновых лучей, выпускаемым навстречу катодному пучку, в которой осуществлена возможность регулирования размеров фокального пятна и достигаются фокальные пятна площадью  $\sim 0,005 \text{ мм}^2$ .

Старший науч. сотр. Н. И. Сандлер сделал сообщение об осуществленной им высокотемпературной вакуумной камере для т. н. «обратной» рентгеновской съемки; камера, в сочетании с острофокусной трубкой, является скоростной и в случае съемки при высоких температурах.

Ассистент А. И. Бублик выступил с докладами о двух работах:

а) проф. Б. Я. Пинес и ассистент А. И. Бублик: «Рентгеновская трубка с особо длинным и острым линейчатым фокусом и некоторые ее применения» и  
б) проф. Б. Я. Пинес, асс. А. И. Бублик и студ. В. И. Август. «Импульсная острофокусная рентгеновская трубка для структурного анализа».

В первом докладе было приведено описание трубки с фокальным пятном размером  $22 \times 0,3 \text{ мм}$ , позволяющей получать сходящийся пучок рентгеновых лучей в интервале углов более  $50^\circ$ , и сообщено об успешном применении указанного пучка для рентгеноструктурного исследования микрокристалликов линейными размерами порядка сотых миллиметра.

Второй доклад представлял сообщение о видоизмененной конструкции острофокусной трубки, приспособленной для использования в импульсном режиме. С помощью такой трубки удается просто получать структурные рентгенограммы при экспозициях порядка сотых долей сек.

В докладе канд. техн. наук И. Е. Дудавского о его работе совместно с Ф. И. Чуприниным по конструкциям трубок и камер для структурного анализа, выполненным в ВНИИО, было приведено описание осуществленной в ВНИИО трубки с фокусом, получаемым в заанодной части. Была описана также фокусирующая камера, дающая в сочетании с трубкой высокую разрешающую способность и значительную светосилу, при освещении первичным пучком большой поверхности ( $\sim 300 \text{ мм}^2$ ) образца изогнутого по цилиндру, — несмотря на сравнительно большой размер фокального пятна у трубки ( $\sim 0,3 \text{ мм}^2$ ).

Ф. И. Чупринин сообщил о приспособлении камеры для обратной съемки и определения внутренних напряжений к трубке конструкции ВНИИО. При диаметре освещенной части поверхности образца  $\sim 9 \text{ мм}$  экспозиция составляла  $\sim 15 \text{ сек}$ .

Большинство докладов сопровождалось демонстрациями рентгенограмм и фотографий фокальных пятен. В. С. Коган демонстрировал также разборную трубку; И. Е. Дудавский и Ф. И. Чупринин — осуществленные ими камеры.

В весьма оживленной дискуссии по докладом были затронуты следующие основные вопросы: а) О приоритете Советского Союза в создании острофокусных рентгеновских трубок (трубок с особо острым фокусом) и о преимуществах советских конструкций по сравнению с конструкциями, созданными за рубежом, о которых появились публикации в 1951 г.; б) О соотношении между использованием острого фокуса рентгеновской трубки и применением т. н. фокусирующих методов структурного анализа; в) О прикладных задачах, при решении которых наиболее существенно использование острофокусных трубок; г) О внедрении в производство острофокусных рентгеновских трубок и снабжении ими лабораторий, а также о создании стеклянных отпаянных острофокусных трубок.

Активное участие в дискуссии принимали как представители научных учреждений (проф. Г. С. Жданов, доцент М. М. Уманский, доц. Л. С. Палатник, ст. н. с. М. П. Арбузов, М. П. Желдак и др.), так и работники заводов

(инж. М. Я. Фукс, Удовенко, Фридман, Брейтфус).

М. М. Уманский (МГУ), признавая существенные преимущества острофокусных трубок, например, перед распространенными трубками типа БСВ, указал на ряд случаев, когда трубки БСВ могут быть успешно применены в сочетании с фокусирующими камерами, а также с фокусирующими монохроматорами. Он демонстрировал рентгенограмму поликристалла, полученную в камере большого диаметра (с применением монохроматора) от трубки БСВ, с экспозицией в 40 минут.

Инж. М. Я. Фукс (ХТГЗ) дал обстоятельный ответ на поднятый в дискуссии тов. Титаренко (ВИАМ) вопрос о проблемах, для решения которых нужны светосильные источники монохроматического рентгеновского излучения. Тов. Фукс привел конкретные примеры задач, повседневно встречающихся в практике заводской лаборатории, где требуется экспрессность рентгеновской съемки и след. светосила. Он отметил также случаи непригодности «фокусирующих методов съемки», дающих нежелательное «усреднение» результата, при рентгенографическом определении внутренних напряжений 1-го и 2-го рода, при фазовом анализе поверхностных слоев металла после химико-термической обработки и др.

Делегаты гг. Удовенко, Арбузов, Желдак и др. ставили в острой форме вопрос о необходимости скорейшего внедрения и использования острофокусных трубок в заводских лабораториях, где их применение должно оказаться особенно эффективным.

Представители промышленности, изготовляющей рентгеновские трубки, инж. Фридман и Брейтфус указали, что при существующем конструктивном оформлении разборных острофокусных трубок, производство их не должно представлять особых затруднений. Изготовление стеклянных отпаянных острофокусных трубок потребует специальной разработки.

Совещание приняло следующую резолюцию:

1. Совещание по интенсивным источникам рентгеновского излучения, проведенное 25—26 января в г. Харькове при участии 91 представителя научных учреждений и заводов гг. Москвы, Ленинграда, Киева, Харькова, Днепропетровска и др. центров (в том числе 13 работников заводских лабораторий), отмечает:

а) приоритет Советского Союза в создании и развитии мощных источников рентгеновского излучения для структурного анализа (рентгеновские

трубки с вращающимся анодом Стрельникова и Сергеева, трубка Красникова, импульсные рентгеновские трубки Альтшуллера и Цужермана, а также трубки с особо острым фокусом);

б) плодотворность нового направления по созданию светосильных рентгеновских трубок с особо острым фокусом, допускающих удельные нагрузки во много раз превосходящие обычные (Харьковский государственный университет — проф. Б. Я. Пинес), что позволяет иметь значительное сокращение экспозиций и повышение разрешающей способности структурного анализа. Расширяется также возможность структурного анализа микрокристалликов. Тем самым методы рентгеновского структурного анализа становятся более эффективными для широкого использования в заводских лабораториях, как это уже имеет место в лабораториях отдельных заводов;

в) успешное сочетание вариантов указанных трубок со светосильными камерами, выполненное: 1) в лаборатории ВНИИО — гг. И. Е. Дудавским и Ф. И. Чуприниным, 2) в лаборатории ХЭМЗа — доц. Л. С. Палатником и т. Ф. И. Чуприниным и 3) в лаборатории УНИИМ — т. Н. И. Сандлер, — что привело к расширению возможностей применения рентгеновского структурного анализа.

II. В связи с вышесказанным совещание:

а) обращает внимание на необходимость использования промышленно-

стью, выпускающей рентгеновские трубки, достигшей советской науки, создавшей новые трубки с особо острым фокусом, значительно превосходящие по своим рабочим характеристикам выпускаемые образцы;

б) считает необходимым передать острофокусные рентгеновские трубки для внедрения в промышленность и просит Комиссию по рентгенографии при ОФМН АН СССР поставить в соответствующих инстанциях вопрос о скорейшем выпуске разборных острофокусных рентгеновских трубок на основе моделей типа ХГУ—ФТИАН, а также комплекта аппаратуры с острофокусной трубкой ВНИИО;

в) считает необходимым наряду со скорейшим внедрением разборных острофокусных рентгеновских трубок, приступить к разработке запаянных рентгеновских трубок с особо острым фокусом (площадью порядка  $0,1 \text{ мм}^2$ );

г) просит лаборатория, располагающие острофокусными трубками, провести соответствующие исследования, выясняющие новые возможности структурного анализа с применением этих трубок (в области сокращения экспозиции, повышения разрешающей способности и чувствительности рентгеновского структурного анализа, а также в области новых применений);

д) считает целесообразным скорейшее опубликование материалов совещания, а также подготовку и издание монографии по острофокусным рентгеновским трубкам и их применению.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редакции . . . . .	5
И. М. Лифшиц. Об определении формы двойниковой прослойки по заданным значениям напряжений на ее границе . . . . .	7
Т. М. Карасева, Г. Я. Любарский. Полосы пропускания периодических волноводов . . . . .	11
А. Г. Ситенко. Об энергии, связанной с наличием упругого двойника в кристалле . . . . .	17
М. И. Каганов. Задачи о цилиндре и сфере в новой теории сверхпроводимости . . . . .	25
К. Д. Синельников и И. Н. Шкляревский. К вопросу о расщеплении линий равного хроматического порядка . . . . .	35
К. Д. Синельников, Г. Т. Николаев и И. Н. Шкляревский. Применение метода осаждения для определения распределения величины $\rho_v$ в струе паров кадмия . . . . .	39
К. Д. Синельников и И. Н. Шкляревский. О тонких металлических пленках, осажденных в вакууме на нагретые подложки . . . . .	43
К. Д. Синельников, В. Н. Костин. О скорости испарения твердых и жидких тел в вакууме . . . . .	47
Б. И. Веркин, Б. Г. Лазарев, В. И. Хоткевич. К вопросу о сверхпроводимости быстро замороженных растворов натрия в жидком аммиаке . . . . .	51
А. А. Галкин, П. А. Безуглый. К вопросу о разрушении сверхпроводимости переменным током . . . . .	55
К. Д. Синельников, И. Н. Шкляревский. Осаждение металлических пленок на поверхность вакуумных жидкостей . . . . .	63
Б. Я. Пинес. О закономерностях явления спекания у однофазных систем . . . . .	65
А. И. Бублик и Б. Я. Пинес. Неравновесные состояния в тонких пленках металлов и сплавов. I . . . . .	75
А. И. Бублик, Б. Я. Пинес. Неравновесные состояния в тонких пленках металлов и сплавов. II . . . . .	81
В. С. Коган и Б. Я. Пинес. Острофокусные рентгеновские трубки с регулируемым размером фокального пятна . . . . .	85
В. И. Хоткевич, Д. Л. Дун. Рентгенографическое исследование структуры тантала при насыщении его водородом . . . . .	87
Я. Е. Гегузин. О поверхностном натяжении жидких двойных сплавов . . . . .	91
Т. И. Кононенко. Сильный изгиб тонких неоднородных анизотропных пластин . . . . .	95
Л. С. Палатник. Термодинамическая интерпретация „фазовых“ превращений в стареющих сплавах . . . . .	101
Н. Н. Овчаренко. Распределение остаточного аустенита и изменение твердости в цементованном слое стали 12X2H4A . . . . .	127
Г. П. Кушта и Л. С. Палатник. О старении стали . . . . .	131
Хроника . . . . .	135

Ответственный редактор —  
действительный член АН УССР  
проф. А. К. Вальтер.

Технический редактор —  
Ф. М. Некрасов.

Корректор — Б. И. Любаровская.



Подписано к печати 11.IX 1952 г.  
Объем 11,64 печ. листов. Учетно-изд.  
листов — 12. В одном печ. листе  
50.000 зн. Размер бумаги 72 × 108.  
БЦ 18915. Заказ 2506. Тираж 500.  
Цена 6 руб.



Отпечатано в типографии изд-ва  
Харьковского государственного уни-  
верситета имени А. М. Горького.  
Харьков, Университетская, 16.